Über die elektrolytische Oxydation von Manganosalzen in stark saurer Lösung.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Franz Weckbach,

Diplomingenieur.

Referent:
Prof. Dr. **Wilhelm Muthmann.**

Korreferent:
Prof. Dr. **Gustav Schultz.**

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 1910.

Darmstadt, 1910.
Druck von Heinrich Menzlaw.

Über die elektrolytische Oxydation von Manganosalzen in stark saurer Lösung.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD. LUDWIG MAX. BIBL.

Vorgelegt von

Franz Weckbach,

Diplomingenieur.

Referent:
Prof. Dr. **Wilhelm Muthmann.**

Korreferent:
Prof. Dr. **Gustav Schultz.**

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 1910.

Darmstadt, 1910.
Druck von Heinrich Menzlaw.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0112

Die Salze der höheren Oxydationsstufen des Mangans haben wegen ihres hohen Oxydationspotentials bereits mehrfach zur elektrolytischen Oxydation organischer Substanzen [1]) Anwendung gefunden. Indessen sind über die Bedingungen, unter denen sie auf elektrolytischem Wege entstehen und die dabei stattfindenden elektrochemischen Vorgänge nur wenig genauere Mitteilungen veröffentlicht worden. Dazu kommt noch, daß die beiden Angaben, welche die Literatur über dieses Gebiet aufweist, in wesentlichen Punkten nicht übereinstimmen. Während nach Elbs [2]) bei der Elektrolyse von Mangansulfat in starker Schwefelsäure an der Anode unterhalb 80° Manganisulfat, hydratischer Braunstein und Übermangansäure oder zwei dieser Produkte nebeneinander entstehen sollen, gibt eine Patentschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik [3]) an, daß Mangansulfat in Schwefelsäure von 45° Bé (= ca. 55 %, spez. Gew. 1,455) bei 50 bis 60° unter Verwendung einer Bleianode fast ausschließlich zu Mangandisulfat $Mn(SO_4)_2$ oxydiert wird, also zu demselben Salz, das auch Frémy [4]) auf rein chemischem Wege erhalten hat. Als Nebenprodukt sollen nach den Angaben obengenannter Patentschrift bei der Oxydation des Mangansulfates in geringer Menge Manganisulfat und Bleisulfat entstehen.

Es schien deshalb von Interesse, den Verlauf der elektrolytischen Oxydation des Mangano-Ions in starker Schwefelsäure genauer zu untersuchen und eventuell die Elektrolyse in anderen Elektrolyten vorzunehmen. Schwache Säuren konnten hierfür nicht in Betracht kommen, da sie nicht im Stande sind, die Hydrolyse der Salze des höherwertigen Mangans zu verhindern, auch durfte das Anion der Säure nicht oxydierbar sein. Aus der geringen Anzahl der Säuren, welche diesen Anforderungen genügen, wurden

---

[1]) Böhringer & Söhne, D. R. P. 117129 (1899).
W. Lang, Chem. Ind. 1904, 454.

[2]) Zeitschr. f. El.-Chem. 7, 260 (1900).

[3]) Zeitschr. f. El.-Chem. 12, 853 (1905).

[4]) Compt. rend. 82, 75.

außer der Schwefelsäure die Phosphorsäure und die Überchlorsäure gewählt, um je ein Beispiel für das Verhalten des Mangans bei der Oxydation in ein-, zwei- und dreibasischem Elektrolyten zu haben.

Die Untersuchungen führten zu dem überraschenden Ergebnis, daß die Oxydation des Mangano-Ions in den einzelnen Elektrolyten in durchaus verschiedener Weise verläuft. Während in der Schwefelsäure die vierwertige Oxydationsstufe erreicht werden kann, ohne daß eine Störung des Vorganges durch Hydrolyse oder sonstige die Bildung und die Beständigkeit des $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ions verhindernden Nebenerscheinungen eintritt, gelingt die Oxydation des Manganphosphates in starker Phosphorsäure nur bis zur dreiwertigen Stufe. Bei der Überchlorsäure endlich entsteht zwar das Manganiperchlorat, dieses wird jedoch bei der weiteren Oxydation vollkommen als Mangansuperoxydhydrat ausgefällt.

Wie die Untersuchungen gezeigt haben, dürfte es sich bei allen diesen Prozessen nur um eine Oxydation des Mangano-Ions zur höherwertigen Stufe vermittelst elektrolytischen Sauerstoffs handeln, nicht aber um eine direkte anodische Aufladung der $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen.

Schon aus dieser kurzen Zusammenfassung der Versuchsergebnisse ist ersichtlich, daß diese im großen und ganzen sich mit den Angaben der obengenannten Patentschrift decken, während sie die von Elbs veröffentlichten Mitteilungen nur zum Teil bestätigen können.

Oxydation von Mangansulfat in schwefelsaurer Lösung.

Der Apparat, welcher bei den zunächst ausgeführten Versuchen zur Verwendung kam, bestand aus einem starkwandigen Glaszylinder von etwa 400 cm^3 Rauminhalt, der durch einen Gummipfropfen luftdicht verschlossen war. Letzterer enthielt eine Anzahl Öffnungen, durch welche die folgenden Apparatbestandteile eingeführt wurden:

1. Ein T-Rohr für die Befestigung des Zuleitungsdrahtes zur Anode und die Entnahme der anodisch entstandenen Gase.
2. Ein Witt'scher Rührer mit gasdichtem Abschluß außerhalb des Elektrolysiergefäßes.
3. Ein Thermometer.
4. Ein Glasrohr, welches die Stromzuleitung zur Kathode aufnahm und vermittelst eines Gummistopfens mit der als Kathodenraum dienenden Pukall'schen Tonzelle gasdicht verbunden war.
5. Ein am unteren Ende kapillar ausgezogenes Glasrohr. Die Öffnung der Kapillare wurde an der Mitte der Anode angelegt, um das Anodenpotential möglichst genau messen zu können. Das Rohr selbst war außerhalb des Elektrolysiergefäßes vermittelst eines ┴-förmigen Rohres, das mit 2 Hähnen verschlossen war, mit einer Normal-Merkurosulfat-Elektrode verbunden. Aus der E. M. K. des so gebildeten Elementes wurden die Potentiale der Anode berechnet. Um auch die Oxydationspotentiale des Elektrolyten bestimmen zu können, tauchte in den Anodenraum
6. eine Hilfselektrode ein. Von der Mitte dieser Nebenelektrode aus ging durch den Stopfen analog der Vor-

richtung zur Messung der Anodenpotentiale ein die Normal-Elektrode mit der Hilfselektrode zu einem Element vereinigendes Glasrohr. Die E. M. K. dieses Elementes gestattete, das Oxydationspotential des Elektrolyten zu bestimmen.

Zur Feststellung der Stromausbeute war der Anodenraum mit einer Eudiometerröhre verbunden, an welcher die bei der Oxydation unverbraucht entweichende Sauerstoffmenge abgelesen und mit der Knallgasmenge verglichen werden konnte, welche in der gleichen Zeit in einem in den Stromkreis eingeschalteten Voltameter entwickelt wurde. Sollte der Elektrolyt auf höherer Temperatur gehalten werden, so wurde das Gefäß in ein durch eine Gasflamme geheiztes Wasserbad eingestellt.

Die zunächst ausgeführten Versuche sollten die Bedingungen, unter denen Mangandisulfat an der Anode entsteht, unter Zugrundelegung der Patentschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik feststellen. Bei der Herstellung des Elektrolyten in der dort angegebenen Weise zeigte es sich, daß die Löslichkeit des Mangansulfates in H_2SO_4 (55%) bei 60° bei weitem nicht den angegebenen Wert erreicht. Statt 13,3 gr lösen sich in 100 cm^3 Säure nur ca. 3,3 gr $MnSO_4.4H_2O$ auf. Als Elektrolyt kam vorläufig stets eine bei 60° gesättigte Lösung von $MnSO_4.4H_2O$ zur Verwendung, die in der Weise hergestellt wurde, daß fein pulverisiertes Mangansulfat in heiße 55%ige H_2SO_4 im Überschuß eingetragen und auf 60° abgekühlt wurde. Die über dem ungelösten und wieder ausgeschiedenen Teil des Salzes stehende Flüßigkeit wurde in das Elektrolysiergefäß übergegossen.

Als Anodenmaterial kam nur Blei oder Platin in Betracht, da andere Metalle anodisch gelöst würden. Um die Verhältnisse an der Anode vorläufig nicht unnötiger Weise zu komplizieren, wurde bei den ersten Versuchen eine Platinanode gebraucht, da an einer Bleielektrode auch Nebenerscheinungen infolge der Bildung von Bleisuperoxyd auftreten können.

Einfluß der Stromdichte.

Um die für die Oxydation des Mangansulfates günstigste Stromdichte festzustellen, wurde zunächst die Stromausbeute bei verschiedenen Stromdichten gemessen. Damit die Änderung der Mangan-Konzentration, welche im Elektrolyten durch die fortschrei-

tende Oxydation erfolgt, die vergleichenden Messungen nicht beeinflußte, wurde jedesmal beim Wechsel der Stromdichte der Elektrolyt erneuert. Dieser bestand aus 300 cm^3 einer wie oben angegeben bei 60° gesättigten Lösung von $MnSO_4.4H_2O$ in H_2SO_4 (55%). Die Temperatur wurde auf ca. 55° gehalten. Als Anode diente ein Platinblech, welches vor Beginn der Versuche bei D_{100} = 0,5 Amp. und 2,0 Amp. ausgeglüht wurde. Die Kathode bestand ebenfalls aus Platin, der Katholyt aus H_2SO_4 von 55%.

D_{100} Amp.	i Amp.	Zeit	Stromausbeute %
0,5	0,225	9^{00}	
		9^{43}	96,6
		10^{25}	98,2
		11^{08}	98,6
		11^{50}	96,3
1,0	0,45	12^{30}	
		12^{50}	95,0
		1^{12}	95,9
		1^{35}	94,5
2,0	0,9	8^{30}	
		8^{41}	91,1
		8^{53}	92,7
		9^{03}	90,7
3,0	1,35	10^{30}	
		10^{37}	84,7
		10^{46}	82,4
		10^{55}	78,0
5,5	2,5	12^{30}	
		12^{34}	77,3
		12^{38}	74,0
		12^{43}	73,4
10,0	4,5	2^{00}	
		2^{02}	60,4
		2^{05}	57,2
		2^{08}	56,4
16,0	7,2	3^{10}	
		3^{12}	45,8
		3^{13}	42,1
		3^{15}	41,9

Sofort nach Beginn der Elektrolyse trat an der Anode die intensiv violette Farbe des Mangani-Ions auf.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, lieferte die Stromausbeute einen um so höheren Wert, je kleiner die angewandte Stromdichte war. Dieses Verhalten ist offenbar eine Folge der geringen Löslichkeit des Manganosulfates. Denn während der Elektrolyse wird in unmittelbarer Nähe der Anode eine weitere Konzentrationsverminderung der $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen eintreten, welche um so größer sein mußte, je höher die angewandte Stromdichte war. Da nun schon bei der kleinsten Stromdichte (0,5 Amp. / 100 cm^2) keine quantitative Ausbeute stattfand, oder mit anderen Worten, da schon bei dieser Stromdichte die $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen-Konzentration nicht hoch genug war, um den anodisch entwickelten Sauerstoff vollkommen zu verbrauchen, so mußte demgemäß eine höhere Stromdichte, da sie eine stärkere $Mn^{\cdot\cdot}$-Konzentrationsverminderung zur Folge hat, die Stromausbeute verschlechtern.

Diese Auffassung, daß mit der Abnahme der Konzentration an $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen ein Sinken der Stromausbeute verbunden ist, steht scheinbar in Widerspruch mit der bei $D_{100} = 0{,}5$ bis 2,0 Amp. festgestellten Tatsache, daß bei diesen Stromdichten die Ausbeute im Anfang der Oxydation etwas stieg, da ja auch hier in der Nähe der Anode eine Verarmung des Elektrolyten an $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen stattfinden mußte. Dem Einfluß der Abnahme der $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen-Konzentration scheint jedoch hier die bei Oxydationen an glatten Platinanoden bei gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung eintretende starke Erhöhung des Anodenpotentials [1]) entgegenzuwirken. Durch diese Potentialsteigerung, welche auch teilweise durch das Auftreten von $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen bedingt ist, wurde die Oxydationskraft der Anode in stärkerem Maße erhöht, als die Verarmungserscheinungen die Oxydation einschränkten. Das hierdurch bewirkte Ansteigen der Stromausbeute hörte jedoch bald auf, da mit wachsendem Anodenpotential auch die Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs begünstigt wurde. Bei höherer Stromdichte, von $D_{100} = 3{,}0$ Amp. ab, überwog der Einfluß der $Mn^{\cdot\cdot}$-Konzentrationsverminderung an der Anode, zumal das Anodenpotential infolge der höheren Stromdichte schon zu Beginn der Oxydation einen hohen Wert haben und dadurch das Entweichen von Sauerstoffgas fördern mußte.

Es sei hier schon erwähnt, daß die Potentiale der Anode in hohem Grade von dem Zustand derselben vor Beginn der Elek-

[1]) E. Müller, Zeitschr. f. El.-Ch. 10,50 (1904).

trolyse abhängen. Wie bei späteren Versuchen (S. 12 und 15) festgestellt wurde, ist nämlich das Anfangsanodenpotential einer vorpolarisierten Platin-Elektrode höher, als das einer vorher durch Ausglühen von Sauerstoff befreiten Anode, jedoch ist in beiden Fällen eine verschiedene Zunahme des Potentials zu konstatieren, da die vorpolarisierte Elektrode für Sauerstoff nicht mehr die Aufnahmefähigkeit besitzt, wie die vor dem Versuch ausgeglühte Anode. Bei letzterer steigt infolgedessen das Potential stärker an, als es bei der ersteren der Fall sein kann. Hieraus geht hervor, daß die Höhe des Anodenpotentials und die damit zusammenhängende Beeinflussung der Stromausbeute nicht allein durch die an der Elektrode und im Elektrolyten auftretenden Konzentrationsänderungen der verschiedenen Mangan-Ionen bedingt ist, sondern auch durch die an dem Platin der Anode vorhandene Menge gelösten Sauerstoffs.

Um den Zusammenhang der Stromausbeuten mit dem Anodenpotential experimentell zu bestätigen, wurde nun eine Elektrolyse unter gleichzeitiger Bestimmung der Anodenpotentiale und der Stromausbeuten bei $D_{100} = 1{,}1$ Amp. durchgeführt. Der Elektrolyt bestand hierbei aus einer Lösung von ca. 8 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 250 cm^3 H_2SO_4 (55 %), die Stromstärke betrug 0,5 Amp., die Temperatur 50—60°. Die Platinanode wurde vor dem Versuch durch Ausglühen depolarisiert.

Das Potential der Anode war vor Beginn der Elektrolyse gleich — 0,77 Volt.[1])

Zu diesem Potentialwert ist zu bemerken, daß er zwar keinen Schluß auf den Zustand des Elektrolyten zuläßt, da ja hier nicht, wie bei einem Oxydationspotential, definierte Verhältnisse vorliegen. Das geht schon daraus hervor, daß bei vollkommen gleicher Beschaffenheit des Elektrolyten unter denselben Bedingungen im Laufe der späteren Untersuchungen die verschiedensten Werte für dieses Potential gemessen wurden. Anders verhält es sich jedoch mit dem Zusammenhang dieses Potentials mit dem Zustand der Elektrode, an der es bestimmt wird. Je nachdem diese mehr oder weniger Sauerstoff an ihrer Oberfläche gelöst enthält, wird auch ihr Potential gegenüber ein und derselben Lösung negativer oder positiver sein. In unserem Falle war die Elektrode vor der Messung depolarisiert worden, daher zeigte das Potential nur

[1]) Dieser Potentialwert ist auf das Potential einer Wasserstoffelektrode als Nullwert bezogen. Dasselbe gilt für alle anderen in dieser Arbeit angeführten Potentiale.

— 0,77 Volt, während z. B. bei einem späteren Versuch (S. 15) das Potential einer vorpolarisierten Elektrode gegenüber derselben Lösung — 1,06 Volt betrug.

Die Versuchsresultate sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Zeit	Anodenpotential Volt	Stromausbeute %
8^{00}		
15	—1,89	95,0
30	—1,91	95,9
45	—1,98	96,4
9^{00}	—2,01	91,5
15	—2,04	85,1
30	—2,09	80,9
45	—2,14	79,1
10^{00}	—2,15	77,7
15	—	—
30	—	—
45	—2,20	64,0
11^{00}	,,	64,3
15	—	—
30	—2,22	50,8
45	—2,23	50,2
12^{00}	—2,24	47,2
15	,,	45,0
30	–2,25	42,1
45	—2,26	35,5
1^{00}	,,	34,4
15	—2,27	28,0
30	,,	25,2
45	—2,28	23,0
2^{00}	—2,29	19,8
15	—2,30	15,4
30	–2,32	12,9
45	—2,34	9,4
3^{00}	,,	4,6
15	,,	3,6
30	,,	2,7
45	,,	0,0

Das Potential der Lösung betrug nach dem Versuch, an einer Nebenelektrode gemessen, — 1,695 Volt.

Im Anfang der Elektrolyse stieg das Anodenpotential sehr stark und gleichzeitig damit die Stromausbeute, wenn auch nur um einen geringen Betrag, da sie schon an und für sich sehr hoch war. Sobald das Potential sich — 2,0 Volt näherte, also ungefähr dem Potential, das der Zersetzungsspannung starker Schwefelsäure in SO_4'' und $2H^{\cdot}$ entspricht, entwichen wieder größere Mengen von Sauerstoff und die Stromausbeute begann wieder zu sinken. Mit zunehmender Konzentration an $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen stieg das Anodenpotential ziemlich regelmäßig, bis alles Manganosulfat zu Manganisulfat oxydiert war, was ungefähr bei 10^{00} der Fall sein mußte. Von da ab erhöhte sich der Wert des Potentials langsamer, bis er gegen Schluß des Veruchs konstant blieb. In demselben Verhältnis, wie das Anodenpotential stieg, sank die Stromausbeute bis auf den Wert Null herab. Diese Erscheinungen entsprechen vollkommen der oben entwickelten Auffassung von dem Zusammenhang der Stromausbeute mit dem Anodenpotential.

Es war nun noch festzustellen, wie weit die Oxydation des Mangans gegangen war. Von 5 cm^3 der Lösung wurden zu diesem Zwecke der Gesamt-Mangan-Gehalt nach der Volhard'schen Methode und in weiteren 5 cm^3 der zu $Mn(SO_4)_2$ oxydierte Teil derselben, also der Oxydationswert, durch Reduktion mit $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$ und Zurückmessen des Überschusses an Oxalsäure mit $\frac{n}{10}KMnO_4$ bestimmt.

Gesamt-Mangan-Gehalt (auf $Mn(SO_4)_2$ umgerechnet):

5 cm^3 Lösung = 23,9 cm^3 $\frac{n}{10}KMnO_4$

1 cm^3 $\frac{n}{10}KMnO_4$ = 0,00741 gr $Mn(SO_4)_2$

5 cm^3 Lösung = 0,1771 gr $Mn(SO_4)_2$.

Oxydationswert:

5 cm^3 Lösung = 13,15 cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$

1 cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$ = 0,01235 gr $Mn(SO_4)_2$

5 cm^3 Lösung = 0,1624 gr $Mn(SO_4)_2$

Demnach entsprach der Oxydationswert des Elektrolyten nach Beendigung des Versuches 91,7 % $Mn(SO_4)_2$.

Daß die Lösung noch $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen enthielt, konnte auf folgende Weise festgestellt werden: Ein Teil des Oxydationsproduktes wurde mit Wasser versetzt, wodurch das drei- und vierwertige Mangan als Hydrat des Manganoxydes und Mangansuperoxydes ausfiel. Im Filtrat des Niederschlags wurde mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd die Anwesenheit von Mangano-Ionen nachgewiesen.

Eine Elektrolyse unter denselben Bedingungen wurde nun bei hoher Stromdichte, 5,55 Amp./100 cm^2 ausgeführt, bis die Stromausbeute auf Null gesunken war. Die Analyse der dabei erhaltenen Lösung hatte folgendes Ergebnis:

Gesamt-Mangan-Gehalt:

5 cm^3 Lösung = 24,0 cm^3 $\frac{n}{10}KMnO_4$ = 0,1778 gr $Mn(SO_4)_2$

Oxydationswert:

5 cm^3 Lösung = 12,4 cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$

= 0,1531 gr $Mn(SO_4)_2$

entsprechend 86,1 % $Mn(SO_4)_2$.

Bei diesem Versuch war also die Ausbeute an $Mn(SO_4)_2$ um ca. 5½% niedriger als bei der analogen Elektrolyse bei D_{100} = 1,1 Amp., so daß man annehmen müßte, daß die Oxydation des Mangansulfates zur vierwertigen Oxydationsstufe an einer Platinanode umso weiter ginge, je geringer die angewandte Stromdichte ist. Doch kann dieses Resultat vielleicht dadurch erklärt werden, daß die Stromausbeute-Bestimmung nicht sehr genau auszuführen ist und in Wirklichkeit immer noch eine kleine Stromausbeute bestand, als der Versuch schon unterbrochen wurde.

Auf der Kathode entstand bei beiden Elektrolysen ein schwarzer dünner Niederschlag. Da die Möglichkeit vorlag, daß von der zwar nicht in die schwefelsaure Lösung tauchenden, aber immerhin in dem Anodenraum befindlichen kupfernen Stromzuführung der Anode sich etwas gelöst und auf der Kathode niedergeschlagen haben könnte, wurde der kathodische Niederschlag in salpetersaurer Lösung mit Ammoniak auf Kupfer geprüft. Die Reaktion trat jedoch nicht ein. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß der Niederschlag aus metallischem Mangan bestand, welches nach Otin [1]) bei der Elektrolyse einer schwefelsauren Manganlösung fast stets in geringer Menge erhalten wird. Mit Bestimmtheit konnte dies jedoch nicht nachgewiesen werden.

Um

die elektrochemischen Vorgänge an der Anode

genauer verfolgen zu können, sollten nun bei einem Versuch, der unter denselben Bedingungen wie die vorhergehende Oxydation unternommen wurde, während der Elektrolyse außer den Anoden-

[1]) Zeitschr. f. El.-Ch. 15,385 (1909).

potentialen die Oxydationswerte des Elektrolyten bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wurde der Lösung von Zeit zu Zeit eine Probe von 2 cm^3 entnommen und nach der Permanganat-Methode analysiert.

Der Elektrolyt enthielt diesmal eine geringe Menge von festem überschüssigem $MnSO_4.4H_2O$. Die Anode war vor dem Versuch längere Zeit benutzt worden, ohne sie nachher durch Ausglühen zu depolarisieren. Sie zeigte daher vor Beginn des Versuches gegen den Elektrolyten ein ziemlich negatives Potential, nämlich — 1,06 Volt. Die übrigen Versuchsbedingungen waren dieselben wie früher, die Temperatur betrug 50 bis 60°, die Stromdichte 1,1 Amp./100 cm^2 bei einer Stromstärke von 0,5 Amp.

Zeit	Anodenpotential Volt	Oxydationswert in % $Mn(SO_4)_2$	Stromausbeute %
9^{00}	—2,02		
12	—2,05	6,6	90,9
24	—2,06		
36	„		89,7
48	„		89,5
10^{00}	—2,08		
12	—2,12	25,7	88,5
24	—2,14		
36	—2,16	38,2	85,3
48	—2,19		83,9
11^{00}	—2,22		76,0
12	—2,25	47,8	73,2
24	—2,28		70,4
36	—2,30		
48	—2,31		54,8
12^{00}	„		44,1
12	—2,32		
24	„	63,2	33,0
36	„		30,0
48	—2,33		
1^{00}	„	68,0	29,7
12	„		
24	—2,34		29,4
36	„	73,9	28,2
48	„	77,2	
2^{00}	„		27,9
12	„	82,3	

Zeit	Anodenpotential Volt	Oxydationswert in % $Mn(SO_4)_2$	Stromausbeute %
2^{24}	—2,34		25,0
36	,,		
48	,,	85,3	20,7
3^{00}	,,		19,8
	Unterbrechung bis zum nächsten Tage.		
9^{00}	—2,19	84,2	22,2
12	—2,23		19,4
24	—2,27		
36	—2,29	88,9	17,2
48	—2,31		14,7
10^{00}	—2,33		13,2
12	,,	90,4	
24	—2,34		
36	,,	91,5	1,9
48	,,		
11^{00}	,,		0,9
12	,,		0,2
24	,,	91,5	0,0

Aus der Bestimmung des Gesamt-Mangan-Gehaltes der Lösung würde sich für 5 cm^3 eine Menge von 0,1809 gr $Mn(SO_4)_2$ berechnen, während der wirkliche Gehalt, dem Oxydationswert entsprechend, nur 0,1655 gr $Mn(SO_4)_2$ betrug.

Während das Potential der Anode nach dem Versuch (15 Minuten nach Unterbrechung des Stromes) gleich — 1,73 Volt war, hatte derselbe Elektrolyt gegenüber der Platin-Nebenelektrode nur ein Potential von — 1,70 Volt. Dieser Unterschied ist auf die bereits erwähnte Lösung von Sauerstoff auf der Anodenoberfläche zurückzuführen. Den größten Teil dieses Sauerstoffs giebt die Elektrode nach Ausschaltung des Stromes anfangs rasch, dann langsamer ab, während ein letzter Rest nur sehr langsam verschwindet, sodaß das Potential nach einiger Zeit konstant erscheint. Immerhin genügte diese geringe Menge Sauerstoff, das Oxydationspotential der Elektrode gegenüber der oxydierten Lösung um 0,03 Volt zu erhöhen.

Die Anodenpotentiale waren bei diesem Versuch anfangs etwas höher als bei der Elektrolyse S. 12. Wie bereits erwähnt, ist diese Erscheinung dadurch zu erklären, daß die Anode durch die vorhergehende Benutzung so verändert war, daß sie bei Beginn

der Elektrolyse ein höheres Potential annahm. Da das Anfangspotential bereits über dem zur Zersetzung der Schwefelsäure notwendigen Potential lag, wurde dadurch auch das Entweichen gasförmigen Sauerstoffs begünstigt und die Stromausbeute mußte zu Beginn des Versuches etwas niedriger sein als bei der Elektrolyse S. 12. Die Aufnahmefähigkeit der Elektrode für Sauerstoff war nun durch die vorhergehende Benutzung nicht mehr so groß, wie bei dem angeführten früheren Versuch, sodaß bei beiden Elektrolysen schließlich dasselbe Endpotential auftrat. Die Eigenschaft des Platins, während der Elektrolyse Sauerstoff zu lösen und ihn nach Ausschaltung des Stromes wieder abzugeben, bewirkte auch, daß nach der Unterbrechung des Versuchs am nächsten Tage zunächst ein niedrigeres Arbeitspotential auftrat, das jedoch sofort wieder anstieg. Das Anodenpotential nahm anfangs sehr stark zu, blieb aber dann bei — 2,06 Volt einige Zeit konstant, während das im Elektrolyten suspendierte ungelöste Mangansulfat vollständig in Lösung ging. Nachdem dies geschehen, wurde das Potential wieder rasch negativer, bis zu dem Oxydationswert von 50 % $Mn(SO_4)_2$, d. h. als alles Mangan in dreiwertiger Form vorhanden war. Bald nach Erreichung dieses Wertes bog die Potentialkurve um und näherte sich immer mehr der Horizontalen. Schließlich blieb das Potential bei — 2,34 Volt konstant, während der Oxydationswert noch um ca. 14 % stieg.

Es war nun noch die Frage zu beantworten, ob es sich bei der Oxydation des Mangansulfates um einen Aufladungsprozeß handelt, bei dem durch direkte Aufnahme zweier positiven Ladungseinheiten das $Mn^{\cdot\cdot}$-Ion über das $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion in das $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ion übergeht, oder ob der primär entwickelte Sauerstoff das Mangansulfat oxydiert. Daß das letztere wahrscheinlich ist, geht schon daraus hervor, daß der Prozeß ohne gleichzeitige Sauerstoffentwicklung nicht durchgeführt werden kann. Um jedoch über diese Frage jeden Zweifel zu beseitigen, wurden nun bei der Oxydation unter den gleichen Bedingungen wie seither außer den Arbeitspotentialen der Anode auch die Oxydationspotentiale der Lösung an einer Platin-Nebenelektrode gemessen. Da während des Stromdurchgangs eine Beeinflussung der Nebenelektrode möglich sein konnte, wurde diese Messung bei Stromunterbrechung vorgenommen und hierbei jedesmal bis zur Konstanz des Potentials gewartet.

Potential der Lösung vor dem Versuch = — 0,59 Volt.

Zeit	Anodenpotential Volt	Oxydationspotential der Lösung Volt	Stromausbeute %
8^{00}			
15	—1,90	—1,51	94,8
30	—1,92	—1,53	95,5
45	—1,96	—1,55	96,6
9^{00}	—	—	96,4
15	—2,02	—1,56	90,3
30	—2,045	—1,57	86,4
45	—2,09	—1,59	80,6
10^{00}	—2,13	—1,60	78,7
15	—2,15	—	76,5
30	—2,18	—1,62	—
45	—2,20	—1,65	63,9
11^{00}	—2,21	—1,655	62,7
15	—2,22	„	—
30	—2,23	„	49,9
45	„	—1,66	48,7
12^{00}	—2,24	—1,66	47,6
15	—2,25	—1,665	45,3
30	„	—1,67	43,2
45	—2,26	—1,67	35,9
1^{00}	„	—1,675	32,1
15	—2,27	—1,675	29,4
30	„	—1,68	26,4
45	—2,28	„	22,8
2^{00}	—2,29	„	18,3
15	—2,30	—1,69	15,1
30	—2,32	„	12,6
45	—2,33	—1,70	10,0
3^{00}	—2,34	—	8,3
15	„	—1,70	5,1
30	„	„	1,2
45	„	„	0,9
4^{00}	„	„	0,5
15	„	„	0,2
30	„	„	0,0

Wie die Tabelle zeigt, liegen die Anodenpotentiale bedeutend höher als die Oxydationspotentiale der Lösung. Der Unterschied beträgt anfangs 0,39 Volt und vergrößert sich allmählich bis auf 0,64 Volt mit zunehmender Sättigung der Anode mit Sauerstoff.

Es ist also eine erhebliche elektrische Arbeit erforderlich, um den Reaktionswiderstand des Elektrolyten zu überwinden. Da nun Aufladungsprozesse mit sehr großer Geschwindigkeit verlaufen und demgemäß eine nur geringe Erhöhung des Anodenpotentials über das Eigenpotential des Elektrolyten erfordern, und da ferner, wie schon aus der stets den Prozeß begleitenden Sauerstoffentwicklung hervorgeht, die Arbeitspotentiale ungefähr dem Potential entsprechen, bei welchem in starker Schwefelsäure an einer Platinanode Sauerstoff entwickelt wird, so folgt, daß hier eine Oxydation unter Mitwirkung des anodischen Sauerstoffs vorliegen muß. Diese Auffassung des Vorgangs wird ferner bestätigt durch die katalytische Beschleunigung, welche die ursprünglich beschränkte Reaktionsgeschwindigkeit durch die Potentialsteigerung der Anode erfährt und sich in der Erhöhung der Stromausbeute kundgibt. Daß sich die beiden Potentialkurven im Laufe der Elektrolyse immer weiter von einander entfernen, ist darauf zurückzuführen, daß einesteils das Potential der Anode durch die Sauerstoffentwicklung fortwährend erhöht wird, anderenteils die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration von $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen abnimmt.

Zu bemerken ist noch, daß die Eigenpotentiale eine bilogarithmische Kurve bilden, während die Arbeitspotentiale regelmäßig, fast linear bis zur vollständigen Oxydation zu Manganisulfat ansteigen, dort nach der Horizontalen umbiegen und ebenso regelmäßig mit verminderter Steigerung weiter verlaufen.

Einfluß des Elektrodenmaterials.

Die bisherigen Versuche wurden ohne Ausnahme mit Elektroden aus Platinblech ausgeführt. Es war nun von Interesse, auch andere Materialien zur Anwendung zu bringen. Außer dem Platin kam aber abgesehen von dem schwer zu behandelnden und dem Platin gegenüber kaum Vorteile bietenden Iridium nur noch Blei in Frage, da alle anderen Metalle in dem stark schwefelsauren Elektrolyten gelöst würden. Auch nach der Patentschrift der badischen Anilin- und Sodafabrik wird eine Bleianode in Anwendung gebracht. Bei den folgenden Versuchen wurde daher die Platinanode durch eine solche aus Blei ersetzt, deren Oberfläche 50 cm^2 betrug. Um die für die Oxydation günstigste Stromdichte zu ermitteln, wurde zunächst analog den Versuchen mit der Platinanode nach jedesmaligem Erneuern des Elektrolyten unter sonst gleichen

Bedingungen die Stromdichte gewechselt und die Stromausbeute bestimmt.

Elektrolyt: Jedesmal 8,5 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 250 cm^3 H_2SO_4 (55 %)
t = 50 bis 60°.

D_{100} Amp.	Zeit	Stromausbeute %
0,5	9^{30}	
	10^{08}	85,5
	10^{46}	82,1
	11^{24}	82,2
1,0	1^{20}	
	1^{38}	76,1
	1^{56}	75,3
	2^{14}	76,3
2,0	8^{50}	
	9^{00}	68,5
	9^{09}	69,4
	9^{18}	71,5
3,0	11^{00}	
	11^{06}	64,3
	11^{12}	66,1
	11^{18}	64,5
5,0	12^{30}	
	12^{34}	33,2
	12^{37}	35,9
	12^{41}	61,4
	12^{44}	62,7
	12^{48}	65,3
10,0	2^{00}	
	2^{02}	21,6
	2^{04}	17,2
	2^{05}	17,1
	2^{07}	25,3
	2^{09}	39,2
	2^{10}	—
	2^{12}	55,7
	2^{14}	58,8
	2^{16}	63,3
	2^{17}	64,2
	2^{19}	62,5
	2^{21}	54,9

Bei der Betrachtung dieser Resultate fällt vor allem das außerordentlich ungleichmäßige Verhalten der Stromausbeuten bei den verschiedenen Stromdichten auf. Während erstere bei D_{100} = 0,5 Amp. bis 3,0 Amp., von einigen Schwankungen abgesehen, bei derselben Stromdichte ziemlich konstant blieben, ist bei den höheren Stromdichten ein sehr starkes Anwachsen der Ausbeuten zu konstatieren. Bei D_{100} = 5,0 Amp. betrug dieses ca. 32 %, bei D_{100} = 10,0 Amp. nicht weniger als 47 %. Da die Oxydation, wie der Versuch zeigt, stets von Sauerstoffentwicklung begleitet wird, so wäre zu erwarten, daß die Stromausbeute mit abnehmender Konzentration an $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen fallen würde, wie es auch bei Verwendung der Platinanode bei höherer Stromdichte der Fall ist. Daß das Gegenteil eintrat, scheint darauf hinzuweisen, daß das Blei als Anodenmaterial einen katalytischen Einfluß ausübt. Es wäre z. B. denkbar, daß mit fortschreitender Elektrolyse das Blei zu PbO_2 oxydiert würde, welches im Stande ist, seinen Sauerstoff mit großer Geschwindigkeit an die $Mn^{\cdot\cdot}$-Lösung abzugeben, ist doch das Bleisuperoxyd fähig, auch rein chemisch $MnSO_4$ zu oxydieren. Auf diese Weise könnte das intermediär gebildete Bleisuperoxyd die Oxydation zu $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Salz katalytisch beschleunigen.

Auch der Umstand, daß die erreichbaren Ausbeuten bei niederer Stromdichte kleiner, bei großer Stromdichte aber höher sind als die unter gleichen Bedingungen an einer Platinanode auftretenden Stromausbeuten, scheint zu bestätigen, daß eine katalytische Wirkung des Bleies stattfindet, welche bei hoher Stromdichte sich besonders stark äußert.

Vergleicht man die Maximalwerte der Stromausbeute bei verschiedener Stromdichte, so findet man, daß von D_{100} = 2,0 Amp. ab bis D_{100} = 10,0 Amp. diese Werte keinen großen Unterschied aufweisen. Hieraus folgt, daß die Oxydation des Mangansulfates am vorteilhaftesten bei hoher Stromdichte, wenigstens im Anfang der Elektrolyse, ausgeführt wird.

Um zu untersuchen, ob die Vermutung, daß bei der Oxydation an einer Bleianode ein katalytischer Einfluß des Anodenmaterials vorliegt, den Tatsachen entspricht, war es nötig, in folgendem Versuch auch das Verhalten der Anodenpotentiale festzustellen.

8 gr $MnSO_4.4H_2O$ wurden in 250 cm^3 H_2SO_4 (55 %) bei einer Stromdichte von 1,0 Amp./100 cm^2 (i = 0,5 Amp.) an einer Bleianode oxydiert. Während der Elektrolyse wurden das Anodenpotential, die Stromausbeute und der Oxydationswert in bestimmten

Zeitabschnitten gemessen. Letzterer wurde der Einfachheit halber in der Anzahl cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$ ausgedrückt, welche 2 cm^3 des Elektrolyten zu oxydieren vermögen.

Zeit	Anodenpotential Volt	Stromausbeute %	Oxydationswert
8^{30}	—2,06		
45	—1,97	90,0	0,15
9^{00}	—1,99		
15	„	78,7	0,45
30	—2,015		
45	„	79,0	0,85
10^{00}	„		
15	„	73,4	1,15
30	„	72,9	
45	—1,97	72,6	1,4
11^{00}	„	72,7	
15	—1,99	„	1,6
30	—2,015	69,3	
45	„	63,4	1,8
12^{00}	—2,045	64,5	
15	—2,00	68,1	
30	—1,99	72,2	2,6
45	—1,95	67,4	2,9
	Unterbrechung bis zum nächsten Tage.		
9^{00}	—2,14		
15	—2,005	82,9	3,2
30	„	78,6	
45	—2,00		4,05
10^{00}	—2,015	77,5	
15	—2,035	68,7	
30	—2,055	50,4	4,95
45	—2,075	17,9	
11^{00}	—2,087	11,5	
15	„	6,9	5,0
30	„	0,9	
45	„	0,6	5,05
12^{00}	„	0,0	5,05

Bei der Analyse der oxydierten Lösung wurden folgende Werte erhalten:

Gesamt-Mangan:

5 cm^3 Lösung = 21,4 cm^3 $\frac{n}{10}KMnO_4$

= 0,1586 gr $Mn(SO_4)_2$

Oxydationswert:

5 cm^3 Lösung = 12,7 cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$

= 0,1568 gr $Mn(SO_4)_2$

Demnach waren 98,87 % des Gesamt-Mangans zu $Mn(SO_4)_2$ oxydiert, Durch die Verwendung einer Pb-Anode gelingt also die annähernd quantitative Oxydation zu Mangandisulfat.

Die Anode hatte sich während des Versuchs mit einer dünnen Schicht Bleisuperoxyd überzogen. Auch etwas Bleisulfat war entstanden, das sich teilweise am Boden des Gefäßes absetzte.

Während die Potentiale einer Platinanode unter gleichen Bedingungen von — 1,89 Volt zuerst rasch, dann langsamer auf — 2,34 Volt ansteigen, schwanken die Potentiale der Bleianode unregelmäßig zwischen — 1,97 und — 2,087 Volt. Das Potential der Pb-Anode wird also während der Elektrolyse nicht oder nur in unbedeutendem Maße von dem Oxydationspotential des Elektrolyten beeinflußt, wie es im Gegensatz hierzu bei der Pt-Anode der Fall ist. Es ist daher anzunehmen, daß das Pb-Anodenpotential hauptsächlich durch die Bildung von PbO_2 bestimmt ist, der gemessene Wert also ein Bleisuperoxydpotential darstellt. Vergleicht man nun die Potentialwerte der Pb-Anode mit den bei gleichen Versuchsbedingungen gemessenen Platinanoden-Potentialen, so ist zu bemerken, daß diese während des weitaus größten Teiles der Elektrolyse negativer sind als jene. Bei der Bleianode wird also mit niedrigerem Potential dieselbe Stromstärke erzielt, wie beim Platin. Das Blei muß demnach die Geschwindigkeit des Oxydationsvorganges katalytisch beschleunigen.

Diese Auffassung wird weiter gestützt durch die Tatsache, daß bei der Bleianode sich die Stromausbeuten von dem Punkte ab, wo die Oxydation bis zur dreiwertigen Stufe vorgeschritten ist, bis kurz vor Beendigung der Elektrolyse auf einem ziemlich hohen Betrag halten, während sie beim Platin schon sehr bald weit unter diesen Wert sinken. Ferner läßt sich am Blei eine nahezu quantitative Oxydation zu Mangandisulfat erzielen, während an der Pt-Anode eine so weitgehende Oxydation nicht stattfindet.

Die Annahme einer durch Bleisuperoxyd hervorgerufenen katalytischen Wirkung tritt jedoch scheinbar in Widerspruch damit, daß die Stromausbeute während der ersten Hälfte der Elektrolyse geringer ist als beim Platin. Diese Erscheinung läßt sich indessen in befriedigender Weise erklären, wenn man annimmt, daß sich zu Beginn des Versuches auf der Anode eine durch die Berührung mit der Schwefelsäure des Elektrolyten entstandene Schicht von Blei-

sulfat befindet, welche im Laufe der Elektrolyse durch Oxydation zu PbO_2 wieder verschwindet. Das Bleisuperoxyd gibt nun seinen Sauerstoff an die Manganlösung ab, wobei $PbSO_4$ zurückgebildet wird. Auf diese Weise sind auf der Anodenoberfläche wechselnde Mengen von Bleisulfat vorhanden, welche ein den Elektrolyten von der Elektrode trennendes Diaphragma bilden. Um mit der Anode in Berührung zu kommen, ist der Elektrolyt genötigt, durch die Schicht hindurch zu diffundieren. Da nun die Diffusionsgeschwindigkeit des Elektrolyten offenbar eine beschränkte ist, so ist es leicht erklärlich, daß hierdurch auch die Stromausbeute vermindert wird. Denn die Anzahl der Mangano-Ionen, welche nach der Elektrode diffundieren, ist nicht so groß, daß die Stromausbeute, welche am Platin auftritt, erreicht werden könnte.

Wie stark durch das $PbSO_4$-Diaphragma die Diffusion der Manganlösung zu der Bleielektrode beeinträchtigt wird, geht aus dem folgenden Versuch hervor: Es wurden einerseits das Potential $Pt/Mn(SO_4)_2$, anderseits die Potentiale $Pb/Mn(SO_4)_2$ und Pb/H_2SO_4 (55 %) gemessen. Hierbei wurden folgende Werte erhalten:

$Pt/Mn(SO_4)_2 = -1{,}71$ Volt.
$Pb/Mn(SO_4)_2 = -0{,}40$ „
$Pb/H_2SO_4 = -0{,}12$ „

Das Potential des Bleies ist also der Mangandisulfatlösung gegenüber nur um 0,28 Volt negativer als gegenüber der Schwefelsäure, trotzdem das Mangandisulfat ein so kräftiges Oxydationsmittel ist. Dem Wert für $Pt/Mn(SO_4)_2$ entsprechend müßte das Oxydationspotential $Pb/Mn(SO_4)_2$ — 1,71 Volt nahekommen, wenn keine $PbSO_4$-Schicht vorhanden wäre. Die niedrige Lage des Potentials $Pb/Mn(SO_4)_2$ beweist das Gegenteil. Das Potential kommt durch Diffusion der Lösung durch das Diaphragma zu Stande und bildet daher irgend einen Mittelwert zwischen dem des Metalles und dem Oxydationspotential des Mangandisulfates.

Die Annahme eines in der oben geschilderten Art entstehenden $PbSO_4$-Diaphragmas ist nun im Stande, auch die anderen Vorgänge bei der Oxydation in zufriedenstellender Weise zu erklären.

Zunächst wird dadurch die außerordentliche Unregelmäßigkeit in den Werten der Stromausbeute verständlich. Wie bereits erwähnt, wechseln die auf der Anode vorhandenen Mengen von Bleisulfat, indem die folgenden elektrochemischen und rein chemischen Vorgänge stattfinden. Das zuerst entstehende PbO_2 wird sofort durch die $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen reduziert, bis das Diaphragma so dicht geworden ist, daß nicht mehr genügend $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen zu der

Elektrode diffundieren können. Alsdann wird sich in unmittelbarer Nähe der Elektrode unter dem Diaphragma hauptsächlich Mangandisulfat befinden, und der Strom wird nun zum Teil wieder zur Oxydation des Bleisulfates verwandt werden. Da jedoch die Bildung von PbO_2 aus $PbSO_4$ nur unter gleichzeitiger starker Sauerstoffentwicklung erfolgt, so muß die Stromausbeute hierbei geringer sein als dann, wenn die Oxydation der Mangano-Ionen vorwiegt. Wenn nun die Bleisuperoxydschicht das Blei nahezu vollständig bedeckt, bezw. die Dichtigkeit des Diaphragmas wieder so weit abgenommen hat, daß eine größere Anzahl Mangano-Ionen nach der Elektrode diffundieren kann, so steigt die Stromausbeute wieder, während jedoch gleichzeitig auch die Bildung von Bleisulfat einsetzt und die Stromausbeute durch Verstärkung des Diaphragmas bald wieder zum Sinken bringen muß. Auf diese Weise besteht auf der Bleianode ein variabler Zustand, welcher infolge der wechselnden Dichtigkeit des Anodendiaphragmas auch die Stromausbeuten und die Arbeitspotentiale beeinflussen muß. Denn je nach der Beschaffenheit des Diaphragmas ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Elektrolyten nach der Anode größer oder kleiner und demnach auch die Stromausbeute höher oder niedriger.

So muß man, um das bei dem vorletzten Versuch bei hoher Stromdichte stattfindende starke Ansteigen der Stromausbeute zu erklären, im Sinne obiger Ausführungen auf dem Blei eine besonders starke Schicht von $PbSO_4$ annehmen, welche mit fortschreitender Oxydation in PbO_2 verwandelt wird. Dadurch verschwindet das Diaphragma teilweise, die Ausbeute muß infolge davon ansteigen.

Bei der zuletzt vorgenommenen Elektrolyse (S. 22) war das sofort nach Beginn gemessene Potential um 0,09 Volt negativer als das nach 15 Minuten, da bei Einschaltung des Stromes zuerst ein größerer Teil desselben zur Oxydation der $PbSO_4$-Schicht verbraucht wurde. Indem nun mit fortschreitender Elektrolyse diese Schicht weniger dicht wurde, konnte auch die Lösung leichter zu der Elektrode diffundieren und das entstandene Bleisuperoxyd wieder reduzieren. Infolgedessen mußte das Anodenpotential fallen.

Nach Unterbrechung des Versuchs hatte der Elektrolyt längere Zeit Gelegenheit, das Anoden-Diaphragma zu durchdringen, die $Mn(SO_4)_2$-Lösung verwandelte das Blei in $PbSO_4$ und erzeugte dadurch $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen. Beim Wiedereinschalten des Stromes mußte, da die Konzentration der $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen in der Nähe der Elektrode groß war, eine höhere Ausbeute stattfinden, welche noch durch

die gleichzeitige Oxydation des Bleisulfates zu Superoxyd gesteigert wurde. Nachdem diese Vorgänge beendigt waren, trat wieder ein Abfallen der Stromausbeute ein und je weiter die Oxydation ging, desto geringer mußte die Ausbeute infolge der Verarmung des Elektrolyten an $Mn^{\cdot\cdot}$- und $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen werden.

Während der Elektrolyse wurde versucht, das Potential der Anode bei Stromunterbrechung zu messen. Dies gelang jedoch nicht, da das Potential keinen konstanten Wert annahm, sondern fortwährend sank. Auch dieses Verhalten entspricht der Annahme eines $PbSO_4$-Diaphragmas auf der Anode.

Da die Diffusionsgeschwindigkeit des Elektrolyten nicht sehr groß ist, so ließ sich in Bezug auf die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stromdichte erwarten, daß die Ausbeute umso besser sei, je niedriger die Stromdichte ist. Dies traf bei dem Versuch auf S. 20 zwar für die Stromdichten von $D_{100} = 0{,}5$ Amp. bis 2,0 Amp. zu, bei den höheren Stromdichten war jedoch kein Unterschied in den Maximalwerten der Ausbeuten festzustellen. Da aber diese Messungen sich nur auf den Beginn der Elektrolyse bezogen, wurden noch einige vergleichende Versuche bei verschiedenen Stromdichten unter sonst gleichen Bedingungen bis zur Beendigung der Oxydation durchgeführt.

Elektrolyt: 10 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm^3 H_2SO_4 (55 %).
$t = 50$ bis 60^0.

Oxydationswert: cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$ für 2 cm^3 der Lösung	Stromausbeute		
	$D_{100} =$ 1,0 Amp.	$D_{100} =$ 5,0 Amp.	$D_{100} =$ 15,0 Amp.
0,2	75,0 %	58,0 %	50,1 %
0,5	78,5	65,2	
0,8	78,9	67,6	63,3
1,0	„	68,7	
1,5	76,1	69,5	60,5
2,0	72,6	57,8	
2,5	72,9	57,0	54,5
3,0	63,6	48,8	
3,5	78,1	44,3	43,8
4,0	77,7	45,4	36,6
4,5	78,6	38,3	30,3
5,0	68,7	39,3	22,2
5,45	0,0	0,0	0,0

Der Versuch zeigt also, daß bei höherer Stromdichte während des größten Teils der Elektrolyse immer noch eine gute Ausbeute zu erzielen ist, wenn sie auch um etwas geringer ist als bei niederer Stromdichte. Erst gegen Beendigung der Oxydation wird die Ausbeute bei hoher Stromdichte sehr schlecht, während die Stromausbeute bei niedriger Stromdichte noch einen sehr hohen Betrag aufweist.

Das Ansteigen der Stromausbeuten wurde oben auf den katalytischen Einfluß des Bleisuperoxyds zurückgeführt. Ist dieses nun schon zu Beginn der Elektrolyse auf der Oberfläche der Bleielektrode vorhanden, so müßte sich auch sofort das Maximum der Stromausbeute einstellen und so lange bestehen bleiben, bis die Oxydation zum vierwertigen Mangan eintritt. Um dies zu beweisen, wurde eine Elektrolyse mit einer PbO_2-Elektrode, die durch 15 stündige anodische Polarisation einer Bleielektrode in H_2SO_4 (55 %) bei $D_{100} = 1{,}0$ Amp. hergestellt war, unter Messung der Stromausbeuten und der Oxydationswerte vorgenommen. Die Elektrode wurde bei eingeschaltetem Strome in den Elektrolyten eingesetzt, welcher aus 8,5 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 250 cm^3 H_2SO_4 (55 %) bestand. Die Stromdichte betrug 5,0 Amp. ($i = 2{,}5$ Amp.), die Temperatur 55°.

Zeit	Stromausbeute %	Oxydationswert: cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$ für 2 cm^3 Lsg.
9^{00}	64,8	
05	67,8	0,35
10	69,5	0,7
9^{15}	69,6	1,05
20	„	1,4
25	„	
9^{30}	„	2,15
35	„	
40	61,6	2,8
9^{45}	54,3	
50	53,8	3,4
55	„	
10^{00}	„	3,95
05	„	
10	52,6	4,5
10^{15}	51,2	
20	43,2	5,0
30	23,6	5,3
35	0,3	
10^{40}	0,0	5,3

Der Versuch zeigt, daß die Stromausbeute im Anfang höher ist als bei einer nicht vorbehandelten Bleianode. Allerdings tritt auch hier das Optimum der Stromausbeute nicht sofort ein, denn beim Eintauchen der Elektrode in den Elektrolyten muß sich durch Reduktion des PbO_2 durch die Mangano-Ionen der Lösung wieder eine $PbSO_4$-Schicht auf der Anodenoberfläche ausbilden, während unter diesem Diaphragma sich noch eine größere Menge Schwefelsäure befindet. Da die $PbSO_4$-Schicht die Diffusion des Elektrolyten zu der Anode hemmt, stehen anfangs weniger Mangano-Ionen der Oxydation zur Verfügung, als später, wenn die der Elektrode anhaftende Schwefelsäure sich mit dem Elektrolyten vermischt hat. Es ist klar, daß unter diesen Umständen anfangs eine kleinere Stromausbeute stattfinden muß, die erst allmählich ihr Maximum erreicht.

Einfluß der Temperatur.

Eine Änderung der Versuchstemperatur könnte ihren Einfluß in dreifacher Richtung geltend machen:

1. Durch Temperaturerniedrigung wird die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert. Unter diesen Umständen könnte der Fall eintreten, daß die Oxydation nur bis zur dreiwertigen Stufe ginge, wie in der Literatur[1]) angegeben ist.
2. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Hydrolyse der $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Salze gefördert. Dann müßte man als Oxydationsprodukt teilweise oder ausschließlich $Mn(OH)_3$ oder MnO_2 bezw. dessen Hydrate erhalten.
3. Bei hoher Temperatur kann eine durch chemische Zersetzung hervorgerufene Reduktion der Oxydationsprodukte eintreten. Der Reaktion

$$2\ MnSO_4 + O + H_2SO_4 = Mn_2(SO_4)_3 + H_2O$$

und $Mn_2(SO_4)_3 + O + H_2SO_4 = 2\ Mn(SO_4)_2 + H_2O$

wird sodann der umgekehrte Vorgang entgegenwirken.

Bei den bis jetzt vorgenommenen Versuchen überwog die Geschwindigkeit des Oxydationsprozesses. Es könnten aber im Laufe der Elektrolyse die Geschwindigkeiten beider Prozesse gleich werden, da sich die Geschwindigkeit des Reduktionsvorgangs mit zunehmender Konzentration an Mangandisulfat und gleichzeitiger Verminderung der Konzentration an Manganisulfat fortdauernd ver-

[1]) Zeitschr. f. El.-Ch, 12. 853.

größern muß, während die des Oxydationsvorganges abnimmt. In diesem Falle wird nur eine teilweise Oxydation des Gesamt-Mangans zur vierwertigen Stufe möglich. Endlich könnte schon von vornherein der Reduktionsvorgang ebenso schnell verlaufen wie der Oxydationsprozeß, dann würde überhaupt keine Oxydation zu erzielen sein. Daß der Reduktionsvorgang bei höherer Temperatur bereits mit bedeutender Geschwindigkeit verläuft, geht daraus hervor, daß eine Mangandisulfat-Lösung, auf dem Wasserbade erhitzt, allmählich unter Sauerstoffentwicklung erst in Manganisulfat, darauf in Manganosulfat übergeht.

Es war nun festzustellen, welche der oben geschilderten Verhältnisse bei veränderter Temperatur tatsächlich eintreten. Zunächst wurde der Verlauf der Elektrolyse bei niederer Temperatur beobachtet. Als Elektrolyt wurde wieder eine Lösung von 300 cm^3 H_2SO_4 (55 %) mit 10 gr $MnSO_4.4H_2O$ gewählt. Die Hauptmenge des Mangans war hierbei als festes Salz vorhanden. Bei der zuerst angewandten Stromdichte von 15 Amp./100 cm^2 erwärmte sich der Elektrolyt zu stark infolge seines hohen Widerstandes, weshalb ein neuer Versuch bei $D_{100} = 5{,}0$ Amp. ($i = 2{,}5$ Amp.) begonnen wurde.

Um eine Erwärmung des Elektrolyten möglichst zu vermeiden, wurde das Elektrolysiergefäß in einen von Leitungswasser durchströmten Trog eingestellt. Dadurch gelang es, die Temperatur konstant auf 8,5 bis 9,5° zu halten. Infolge der sehr kleinen Konzentration an $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen und der durch die niedrige Temperatur geringen Reaktionsgeschwindigkeit war die Stromausbeute naturgemäß sehr klein. Die Potentiale der Lösung wurden bei Stromunterbrechung an einer Platin-Nebenelektrode gemessen:

Zeit	Potential der Lösung Volt	Stromausbeute %	
9^{00}			
05	—1,33	11,7	$t = 8{,}5^0$
15	—1,42	14,3	
30	—1,49	19,0	
45	—1,50	21,2	
10^{00}	„	23,3	
15	„	20,7	
30	„	19,0	
45	—1,51	20,4	
11^{00}	—1,53	16,5	
15	—1,56	—	

Zeit	Potential der Lösung Volt	Stromausbeute %	
11^{30}	—1,60	12,0	
45	—1,61	9,6	
12^{00}	—1,62	4,9	
15	„	3,2	
30	„	4,5	
45	„	4,2	
1^{00}	„	4,0	$t = 9{,}5^0$
	Unterbrechung bis zum nächsten Tag.		
9^{00}	—1,537	11,2	$t = 9{,}5^0$
15	—1,65	7,3	
30	„	5,2	
45	—1,66	2,7	
10^{00}	„	0,9	
15	„	0,2	
30	„	0,0	

Nach Unterbrechung der Elektrolyse bis zum nächsten Tage war das Oxydationspotential des Elektrolyten niedriger und die Stromausbeute höher. Dies hat seinen Grund darin, daß durch die während der Unterbrechung stattfindende Erwärmung auf Zimmertemperatur sich das entstandene Mangandisulfat teilweise mit dem im Gefäße noch vorhandenen ungelösten Manganosulfat zu Manganisulfat umsetzte.

Die Anode war nach dem Versuch mit einer dicken Schicht von Bleisuperoxyd überzogen. Die oxydierte Lösung, welche braun gefärbt erschien, enthielt am Boden des Elektrolysiergefäßes einen dunklen graubraunen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop näher untersucht wurde. Hierbei waren deutlich klare Kriställchen von zweierlei Struktur zu erkennen, die wahrscheinlich aus ungelöst gebliebenem $MnSO_4.4H_2O$ und einem Mangansulfat von anderem Wassergehalt bestanden, wie auch das als Ausgangsmaterial benutzte Mangansulfat dasselbe mikroskopische Bild zeigte. Wurden diese Kristalle, an denen noch etwas von der Lösung des Elektrolyten haftete, mit einem Tropfen Wasser zusammengebracht, so trat an der Berührungsstelle eine deutliche Rotfärbung ein, die jedoch sehr bald unter wolkenartiger Abscheidung von Braunstein wieder verschwand. Die Rotfärbung konnte nicht anders als durch Bildung von Manganisulfat aus Manganosulfat und Mangandisulfat hervorgerufen worden sein. Da $Mn(SO_4)_2$ in festem Zu-

stand Kristalle von dunkler Farbe bildet[1]), solche aber in dem Niederschlag nicht vorhanden waren, so mußte das Mangandisulfat in der dem Bodensatz anhaftenden Flüssigkeit enthalten sein.

Man kann sich demnach den Verlauf der Oxydation folgendermaßen vorstellen: Zunächst wurde das im Elektrolyten gelöste $MnSO_4$ zu Manganisalz oxydiert, während Mn ··-Ionen von dem in der Flüssigkeit vorhandenen ungelösten Mangansulfat nachgeliefert wurden. Da letzteres sich jedoch langsamer löste als die Oxydation fortschritt, so wurden die Mn ···-Ionen bald weiter oxydiert, während noch festes $MnSO_4.4H_2O$ vorhanden war. Die entstandene Mn ····-Lösung setzte sich mit der von dem festen $MnSO_4.4H_2O$ gelieferten Mn ··-Lösung zu Manganisalz um, das seinerseits wieder weiter oxydiert werden konnte u. s. f. Das feste $MnSO_4.4H_2O$ hatte sich nun jedenfalls teilweise der Wirkung des Rührwerks durch Festsetzen an einer geschützten Stelle der Elektrolysierzelle entzogen, was während des Versuchs infolge der Undurchsichtigkeit der Lösung nicht bemerkt werden konnte und bei dem großen Überschuß an ungelöstem Salz selbst bei sehr energischem Rühren nur äußerst schwer zu vermeiden ist. Das Manganosulfat hatte nun mit der $Mn(SO_4)_2$-Lösung Manganisulfat gebildet, das als eine flüssige Schicht über dem festen Manganosalz dieses an der weiteren Umsetzung mit $Mn(SO_4)_2$ behinderte.

Da das feste $MnSO_4.4H_2O$ in der starken Schwefelsäure nur langsam in Lösung gehen und mit Mn ····-Sulfat reagieren konnte, so war die Stromausbeute wegen der geringen Mn ··-Konzentration bald sehr klein. Bei genügend langer Elektrolysendauer und besserer Bewegung des Elektrolyten müßte sich jedoch eine vollständige Oxydation zur vierwertigen Stufe erzielen lassen.

Ein Versuch, bei welchem der Elektrolyt aus einer bei 20° gesättigten Lösung von $MnSO_4.4H_2O$ bestand, bestätigte dies.

Elektrolyt: ca. 1,8 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 200 cm^3 H_2SO_4

Anode: Pb-Blech (80 cm^2), mit PbO_2 überzogen.

$D_{100} = 1{,}0$ Amp. $\quad i = 0{,}8$ Amp.

[1]) Chem. Zentralblatt 1905, II., 1398.

Zeit	Stromausbeute %	Potential der Lösung Volt	t = 10,0°
12^{00}			
^{20}	32,0	—1,49	
1^{35}	15,6	—1,62	
2^{10}	10,2	—1,636	
^{40}	5,7	—1,645	
3^{20}	1,5	—1,66	
^{30}	0,3	,,	
^{40}	0,0	,,	

Analyse der oxydierten Lösung:

Oxydationswert:

10 cm^3 Lösung = 7,65 cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$
= 0,09448 gr $Mn(SO_4)_2$

Gesamt-Mangan:

10,0 cm^3 Lösung = 12,9 cm^3 $\frac{n}{10}KMnO_4$
= 0,09559 gr $Mn(SO_4)_2$

Oxydationswert des Elektrolyten = 98,8 % $Mn(SO_4)_2$ des Gesamt-Mangans.

Nunmehr war noch der Verlauf einer Oxydation bei höherer Temperatur zu untersuchen. Als Elektrolyt diente eine Lösung von 8,5 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 250 cm^3 H_2SO_4 (55 %). Die Stromdichte betrug 1,0 Amp./100 cm^2 (i = 0,8 Amp.) Die Temperatur wurde auf 74—75° gehalten. Die Anode war vor dem Versuch mit PbO_2 überzogen.

Zeit	Potential der Lösung Volt	Stromausbeute %
8^{00}	—1,486	89,7
^{10}	—1,505	—
^{20}	—1,525	82,9
^{35}	—1,545	81,3
^{50}	—1,545	,,
9^{05}	—1,555	74,5
^{20}	—1,565	70,9
^{35}	—1,575	67,7
^{45}	—1,576	66,7
10^{00}	—1,587	68,4
^{15}	—1,596	,,
^{30}	—1,616	,,
^{45}	—1,636	57,9

Zeit	Potential der Lösung	Stromausbeute
	Volt	%
11^{05}	—1,646	52,4
^{25}	—1,646	25,5
^{35}	—1,665	18,3
^{45}	„	17,8
^{55}	„	—
	Unterbrechung des Stromes für 15 Min.	
12^{10}	—1,616	37,8
1^{05}	—1,665	6,9
^{15}	„	5,0
2^{30}	„	3,6

Zunächst ist zu bemerken, daß die Stromausbeuten zu Beginn der Oxydation besser sind als unter sonst gleichen Bedingungen bei 60^0, eine Folge der Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperaturerhöhung. Sehr bald jedoch sinkt die Stromausbeute unter die bei 60^0 erhaltenen Werte. Wurde der Strom unterbrochen, was jedesmal bei der Messung des Oxydationspotentials der Lösung geschah, so war eine Gasentwicklung zu beobachten, welche in der zweiten Hälfte der Elektrolyse stärker als anfangs erschien. Das entstandene Salz des drei- bezw. vierwertigen Mangans zersetzte sich also wieder unter dem Einfluß der hohen Temperatur. Der Versuch, den Oxydationswert zu bestimmen, mußte aufgegeben werden. da auch beim Herausnehmen einer Probe aus der Lösung eine Zersetzung nicht zu vermeiden war. Mit welch beträchtlicher Geschwindigkeit diese verläuft, geht aus der um 12^{10} Uhr ausgeführten Messung hervor, nachdem der Strom 15 Minuten lang unterbrochen war. Während dieser Zeit entwich fortwährend Sauerstoffgas aus der Lösung und das Oxydationspotential derselben fiel um 0,05 Volt, während nach Wiedereinschaltung des Stromes eine um 20 % höhere Stromausbeute festgestellt wurde. Daß dieser Reduktionsvorgang die Oxydation nur bis zu einer gewissen Grenze fortschreiten läßt, beweist das schließlich erreichte Eigenpotential der Lösung, das bei quantitativer Oxydation zu $Mn(SO_4)_2$ den früher erhaltenen Versuchsergebnissen entsprechend ca. —1,71 Volt betragen müßte. Es blieb indessen um 0,045 Volt hinter diesem Wert zurück.

Eine weitere Wirkung der Temperaturerhöhung besteht in der Hydrolyse der Oxydationsprodukte. Während des Versuches schied sich ein schwarzbrauner Niederschlag aus, der in kalter H_2SO_4(55 %) unlöslich war und mit Wasser keinerlei Reaktion

zeigte. Durch schweflige Säure oder saures Wasserstoffsuperoxyd war er leicht reduzierbar. Nach Auswaschen mit Schwefelsäure und darauf mit Wasser bei 100° getrocknet, gab er bei stärkerem Erhitzen immer noch Wasser ab. Der Niederschlag mußte demnach aus hydratischem Braunstein bestehen.

Zu erwähnen ist noch, daß die Menge des gebildeten Bleisulfates bedeutend höher war als bei tieferer Temperatur. Auch die Bleisuperoxyd-Bildung auf der Anode schien stärker zu sein. Jedenfalls ist die zuletzt noch konstatierte Stromausbeute auf die Oxydation des Bleies zurückzuführen.

Einfluß der Mangankonzentration des Elektrolyten.

Seither bestand der Elektrolyt stets aus einer bei 60° gesättigten Lösung von $MnSO_4.4H_2O$ in H_2SO_4 von 55 %, d. h. mit ca. 10 gr Mangansulfat in 300 cm^3 Schwefelsäure. Hierbei wurde verschiedentlich beobachtet, daß ein geringer Überschuß an ungelöstem Mangansulfat sich im Laufe der Elektrolyse glatt auflöste. Es war nun von Interesse, wie weit sich die Konzentration an Mangan erhöhen ließe, ohne daß störende Begleiterscheinungen dabei auftreten. Die Temperatur und die Konzentration der Schwefelsäure waren bei jedem der folgenden Versuche dieselben. Die Menge des Manganosalzes war bei dem ersten Versuch die doppelte, bei dem zweiten Versuch die vierfache der früher angewandten.

I. Elektrolyt: 20 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm^3 H_2SO_4 (55 %).
$i = 4{,}5$ Amp.; $D_{100} = 9{,}0$ Amp.

Zeit	Oxydationspotential der Lösung Volt	Stromausbeute %	Oxydationswert für 2 cm^3 Lsg. in cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$
8^{30}		66,1	
45	—1,526	69,2	1,9
9^{00}	—1,567	67,6	3,2
15	—1,63	57,4	5,5
30	—1,67	55,5	6,6
45	„	46,8	8,0
10^{00}	„	46,6	
15	—1,68	46,1	9,65
30	—1,70	22,0	10,45
45	„	0,6	10,7
11^{00}	„	0,0	10,7

Analyse der Lösung nach dem Versuch:

Gesamt-Mangan-Gehalt:

1 cm^3 Lösung = 9,0 cm^3 $\frac{n}{10}KMnO_4$

= 0,0667 gr $Mn(SO_4)_2$

Oxydationswert:

1 cm^3 Lösung = 5,35 cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$

= 0,0661 gr $Mn(SO_4)_2$

entsprechend = 99,1 % $Mn(SO_4)_2$.

II. Elektrolyt: Nach der Angabe der bad. Anilin- und Sodafabrik[1]): 40 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm^3 H_2SO_4 (55 %).

D_{100} = 5,0 Amp.; i = 4,0 Amp.

Potential der Lösung vor dem Versuch: —0,28 Volt.

Zeit	Stromausbeute %	Oxydationswert für 2 cm^3 Lösung in cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$
9^{00}	43,3	
15	72,1	
30	74,5	
45	76,0	
10^{00}	„	5,35
15	71,8	
30	60,4	9,5
45	61,0	13,7
11^{00}	57,6	
15	55,5	17,1
30	52,1	18,4
45	50,6	
12^{00}	45,2	21,3
15	25,8	
30	15,7	
45	11,4	23,6
1^{00}	6,0	
15	2,4	23,75
30	0,0	23,75

Potential der oxydierten Lösung: —1,706 Volt.

Analyse der oxydierten Lösung:

Gesamt-Mangan-Gehalt:

1 cm^3 Lösung = 20,6 cm^3 $\frac{n}{10}KMnO_4$

= 0,15265 gr $Mn(SO_4)_2$.

[1]) Zeitschr. f. El.-Ch. 12, 853 (1905).

Oxydationswert:

5 cm³ Lösung = 59,4 cm³ $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$ = 0,7336 gr $Mn(SO_4)_2$

1 cm³ Lösung = 0,14672 gr $Mn(SO_4)_2$

entsprechend 96,1 % $Mn(SO_4)_2$

Vergleicht man die Stromausbeuten dieses Versuches mit denen, welche sich bei der Elektrolyse einer Lösung von 10 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm³ H_2SO_4 (55 %) ergaben, so findet man, daß sie besonders in der ersten Hälfte der Elektrolyse bei der Entstehung von Manganisulfat höher sind, trotzdem die Anode vorher nicht mit PbO_2 überzogen wurde, wie aus nachstehender Tabelle deutlich erkennbar ist.

Konzentration des oxydierten Mangans in % $Mn(SO_4)_2$	Stromausbeute bei D_{100} = 5,0 Amp.	
	i = 2,5 Amp. 10 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm³ H_2SO_4	i = 4,0 Amp. 40 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm³ H_2SO_4
%	%	%
5	67,8	
10	69,9	74,5
20	„	76,0
30	„	„
40	„	71,8
50	61,6	69,4
60	54,3	
70	53,6	55,5
80	52,6	50,6
90	43,2	45,2

Es war nun noch die Frage zu beantworten, was geschieht, wenn die Konzentration des Mangans noch weiter erhöht wird. Um dies festzustellen, wurden in eine zu 98 % zu $Mn(SO_4)_2$ oxydierte Lösung von 33,3 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 250 cm³ H_2SO_4 (55 %) 5 gr $MnSO_4.4H_2O$ eingetragen und 10 Minuten lang ohne Stromdurchgang durch Rühren mit der Lösung innig vermischt. Hierauf wurde der Strom eingeschaltet und bei 60° die Oxydation fortgesetzt. Das Mangansalz löste sich beim Eintragen in den Elektrolyten nicht vollständig auf. Das Oxydationspotential wurde durch den Zusatz des Mangansulfates von —1,71 auf —1,68 Volt erniedrigt.

Zeit	Stromausbeute	Oxydationspotential
	%	Volt
9^{55}	36,3	—1,68
10^{10}	28,1	—1,69
^{35}	17,7	—1,70
^{50}	13,5	—1,71
11^{05}	8,0	„
^{45}	5,8	„
1^{00}	0,0	„

Im Laufe der Elektrolyse hatte sich ein brauner amorpher Niederschlag gebildet, welcher sich bei der Untersuchung als Mangansuperoxyd-Hydrat erwies, da er weder in H_2SO_4 löslich war, noch mit H_2O eine Reaktion zeigte. Der Elektrolyt wurde über Asbest filtriert und das Filtrat nach der Permanganat-Methode analysiert. Nach dem Resultat der Analyse entsprach der Oxydationswert 97,9 % $Mn(SO_4)_2$. 5 cm^3 der Lösung reduzierten 66,5 cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$ = 0,8213 gr $Mn(SO_4)_2$, während nach der Gesamt-Mangan-Bestimmung 1 cm^3 des Filtrates (= 22,65 cm^3 $\frac{n}{10}KMnO_4$) 0,16784 gr $Mn(SO_4)_2$ enthielt. d. h. in 250 cm^3 des Filtrates waren 37,0 gr $MnSO_4.4H_2O$ oxydiert, während nach der Patentschrift der bad. Anilin- und Sodafabrik in demselben Volumen 33,3 gr $MnSO_4.4H_2O$ enthalten sein sollen. Die zulässige Grenze der Mangankonzentration ist also hiermit fast erreicht. Geht man über diese Grenze hinaus, so erfolgt, wie der Versuch gezeigt hat, Hydrolyse des Oxydationsproduktes.

Einfluß der Schwefelsäure-Konzentration.

Würde statt der bisher gebrauchten 55 %igen Schwefelsäure solche von geringerer Konzentration angewandt, so könnte diese den Oxydationsprozeß in mehrfacher Hinsicht beeinflussen.

Durch die geringere Konzentration an SO_4''-Ionen würde eine größere Menge Manganosalz in Lösung gehen können und der anodischen Oxydation zur Verfügung stehen. Hierdurch würde eine höhere Stromausbeute möglich sein und, da auch die Löslichkeit des $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Sulfates zunehmen würde, eine höhere Konzentration an Mangandisulfat erreicht werden können.

Andererseits müßte jedoch die geringere $H^{\cdot}$-Konzentration von störendem Einfluß auf die Darstellung des Mangandisulfates

sein. Denn wie allgemein höherwertige Ionen das Bestreben zeigen, sich ihrer hohen Ladungen durch Wechselwirkung mit den Ionen des Wassers zu entledigen, so sind auch die Salze des drei- und vierwertigen Mangans und zwar in besonders starkem Maße dazu geneigt. Die hydrolytische Spaltung dieser Salze führt zu folgendem Gleichgewicht:

$$2\ Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 3\ SO_4'' + 6\ H^{\cdot} + 6\ OH^{\cdot} \rightleftarrows 2\ Mn(OH)_3 + 6\ H^{\cdot} + 3\ SO_4''$$

bezw.

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\ SO_4'' + 4\ H^{\cdot} + 4\ OH' \rightleftarrows Mn(OH)_4 + 4\ H^{\cdot} + 2\ SO_4''$$

Bei genügend großer Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen ist die Dissoziation des Wassers so weit zurückgedrängt, daß praktisch keine OH'-Ionen in der Lösung vorhanden sind. In diesem Falle tritt keine Hydrolyse ein. Wird jedoch die Konzentration der Säure verringert, so daß die Dissoziation des Wassers sich vergrößert, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach der rechten Seite der Gleichungen und die Hydrolyse tritt ganz oder teilweise ein.

Durch einen Versuch sollte nun festgestellt werden, ob sich die Konzentration der Schwefelsäure bei 40 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm^3 Säure noch weiter vermindern läßt, ohne daß eine hydrolytische Spaltung der Oxydationsprodukte stattfindet. Zu diesem Zweck wurde folgende Versuchsanordnung getroffen: Während die Anodenflüssigkeit nach der Vorschrift der badischen Anilin- und Sodafabrik aus 40 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm^3 H_2SO_4 (55 %) hergestellt war, wurde als Katholyt statt der 55 %igen Säure eine solche von nur 10 % (20 cm^3) angewandt. Dadurch konnte ein Ersatz der bei der Bildung von Mangandisulfat verbrauchten Menge H_2SO_4 nur in sehr geringem Maße durch Zuwanderung von SO_4''-Ionen stattfinden. Der Verlust an freier Säure im Anodenraum wurde noch dadurch erhöht, daß wegen des großen Konzentrationsunterschiedes der Kathoden- und Anodenschwefelsäure letztere durch die Thonzelle nach der Kathode diffundieren mußte.

$D_{100} = 5{,}0$ Amp. $\quad i = 4{,}5$ Amp.

$t = 59$ bis 60^0.

Zeit	Stromausbeute %	Oxydationswert (= $cm^3 \frac{n}{10}(CO_2H)_2$ für 2 cm^3 Lösg.)	$t = 60^0$
11^{00}	78,0		
15	80,9		
30	79,6		
45	76,8		
12^{00}	74,9	10,4	
15	71,6	13,75	
30	59,2		
45	41,2	16,0	
1^{00}	24,2		
15	5,1	17,65	
30	2,1	17,7	
45*)	20,8		
2^{00}	3,6		
30	0,0	17,75	

*) Stromstärke auf i = 1,0 Amp. herabgesesetzt wegen des hohen Elektrolytwiderstandes.

Während der Elektrolyse schied sich ein sehr feinverteilter schwarzbrauner Niederschlag aus. Die dem Elektrolyten zur Feststellung seines Oxydationswertes entnommenen Proben wurden vor der Analyse über Asbest filtriert und im Filtrate das Oxydationsvermögen in der bekannten Weise mit $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$ und $\frac{n}{10}KMnO_4$ bestimmt. Die Analyse der oxydierten Lösung nach Beendigung des Versuches hatte folgendes Ergebnis:

Gesamt-Mangan-Gehalt:

1 cm^3 Lösung = 14,9 cm^3 $\frac{n}{10}KMnO_4$ = 0,1104 gr $Mn(SO_4)_2$

5 „ „ = 0,5520 gr $Mn(SO_4)_2$

Oxydationswert:

5 cm^3 Lösung = 44,4 cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$

= 0,5483 gr $Mn(SO_4)_2$

entsprechend 99,3 % $Mn(SO_4)_2$.

Bestimmung der freien Schwefelsäure am Schluß des Versuchs:

Die filtrierte Lösung wurde mit H_2O_2 reduziert und die Gesamt-H_2SO_4 als $BaSO_4$ bestimmt. Die freie Schwefelsäure ergab sich aus der Differenz der Gesamt-H_2SO_4 und der aus dem Oxydationswert berechneten Menge H_2SO_4, welche an Mangan gebunden ist.

I.

1 cm^3 Lösung = 1,8266 gr $BaSO_4$
= 0,7673 gr Gesamt-H_2SO_4
5 cm^3 Lösung = 3,8365 gr „

II.

0,5 cm^3 Lösung = 0,9131 gr $BaSO_4$
= 0,38355 gr Gesamt-H_2SO_4
5 cm^3 Lösung = 3,8355 gr Gesamt-H_2SO_4

Mittel von I. und II.

5 cm^3 Lösung = 3,8360 gr Gesamt-H_2SO_4
davon 0,4351 gr H_2SO_4 an Mangan gebunden.

Freie H_2SO_4 = 3,4009 gr in 5 cm^3 Lösung
oder 68,02 gr in 100 cm^3 Lösung.

Demnach hatte die freie Schwefelsäure am Schluß des Versuches eine nur um 12 gr H_2SO_4 in 100 cm^3 niedrigere Konzentration als H_2SO_4 von 55 %. Trotzdem genügte die Konzentration der freien Säure nicht mehr, um die Hydrolyse zu verhindern.

Würde man die Menge des zu oxydierenden Mangansulfates herabsetzen, so könnte man auch die Schwefelsäure etwas verdünnter wählen, ohne Hydrolyse befürchten zu müssen, da in diesem Fall sowohl die Menge des Mangansulfat-Kristallwassers als auch der Verbrauch an H_2SO_4 bei der Bildung des Mangandisulfates geringer wäre. Ein Vorteil würde hieraus jedoch nicht entstehen, da mit der Anwendung der verdünnteren Säure in erster Linie der Zweck verfolgt wurde, eine höhere Konzentration des Elektrolyten an $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Sulfat zu erzielen.

Während bereits in einer H_2SO_4-Konzentration von 55 % die Löslichkeit des $MnSO_4.4H_2O$ recht gering ist, wird dieselbe in stärkerer Säure noch weiter herabgedrückt werden und somit die Konzentration der $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen, welche der Oxydation zur Verfügung stehen, noch geringer sein. Daher war zu erwarten, daß die Stromausbeuten bei Anwendung stärkerer Säure kleiner ausfallen als bei der seither gebrauchten. Diese Annahme wurde durch folgenden Versuch bestätigt:

Elektrolyt: 8 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 250 cm^3 H_2SO_4 (70 %).

Weitaus der größte Teil des Mangansalzes war hierbei ungelöst suspendiert.

t = 55 bis 60°.

D_{100} = 5,0 Amp.; i = 2,5 Amp.

Potential der Lösung vor dem Versuch: —0,41 Volt.

Zeit	Oxydationspotential der Lösung Volt	Stromausbeute %
12^{00}		
05		39,5
10		42,1
15	—1,55	49,8
20		
25		
30	—1,60	49,8
35		
40		37,6
45	„	29,4
50		28,8
55		21,8
1^{00}	„	21,5
05		„
10		„
15	„	20,6
20		„
25		20,4
30	„	19,7
35		19,0
40		18,4
45		20,1
50	„	—
55		18,9
2^{00}	„	18,0
05		
10	„	11,2
15	„	

Bei Beendigung des Versuchs war die Farbe der Lösung braun. Im Anodenraum hatte sich ein starker dunkelbraunroter Niederschlag in undeutlichen kleinen Kristallen gebildet, der in starker H_2SO_4 mit violettroter Farbe löslich war. Wurde diese Lösung mit Wasser versetzt, so entfärbte sie sich unter Abscheidung von braunem Manganihydroxyd. Die quantitative Zusammensetzung der dunklen Kristalle wurde später festgestellt (S. 46). Am Boden der Elektrolysierzelle befand sich ein hell gefärbter Kristallbrei, der unter dem Mikroskop deutlich zwei verschiedene Kristallformen aufwies. Mit wenig H_2O gab dieses Gemisch zu-

nächst intensive Rotfärbung, mit mehr H_2O schied sich $Mn(OH)_3$ aus. Analog dem Versuche bei 9,5° (S. 29) schienen diese Kristalle aus verschiedenen $MnSO_4$-Hydraten zu bestehen, welche Anteile der Mangandisulfat-Lösung enthielten. Eine exakte Analyse des Produktes war nicht möglich, da es nicht gelang, die anhaftende Schwefelsäure zu entfernen, denn alle organischen Lösungsmittel für H_2SO_4 wie Aceton, Alkohol, Aether etc. wurden bei der Berührung mit der Substanz stark oxydiert.

Das Oxydationspotential des Elektrolyten erreichte bald nach Beginn des Versuchs seinen Höhepunkt, den es bis zum Schluß beibehielt. Da die zur Messung der Lösungspotentiale dienende Nebenelektrode sich während der Elektrolyse mit Manganisulfat überzogen hatte, waren jedoch diese Potentiale unzuverlässig.

Gleichgewichtspotentiale von Lösungen der verschiedenwertigen Manganionen.

Nach der Nernst-Peters'schen Formel für das Potential einer $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionenhaltigen $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Lösung ist

$$-\pi_1 = \pi'_0 + \frac{0{,}0002 \cdot T}{n} \log \frac{Mn^{\cdot\cdot\cdot}}{Mn^{\cdot\cdot}}$$

Analog lautet die Formel für eine Mischung von $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen:

$$-\pi_2 = \pi''_0 + \frac{0{,}0002 \cdot T}{n} \log \frac{Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}{Mn^{\cdot\cdot\cdot}},$$

wobei n, der Unterschied der Ladungseinheiten beider Ionenarten, in beiden Fällen gleich 1 ist.

π_0 bedeutet das Potential der Lösung bei gleicher Konzentration der beiden verschieden geladenen Ionen. T ist die absolute Temperatur.

Es war nun von besonderem Interesse zu untersuchen, ob die Potentiale einer Lösung von $Mn^{\cdot\cdot}$- und $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$- bezw. $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen der Nernst-Peters'schen Formel entsprechen. Da eine reine Lösung von Mangandisulfat sich leicht herstellen läßt, ergaben sich für die Messungen keine besonderen Schwierigkeiten. Nur die Schwerlöslichkeit des Manganosulfates in starker Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur war insofern von ungünstigem Einfluß, als sie nur mit sehr verdünnten Lösungen zu arbeiten gestattete.

Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt:

Eine Lösung von 5,5 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 400 cm^3 H_2SO_4 (55 %) wurde anodisch oxydiert, bis der Oxydationswert ca. 100 % $Mn(SO_4)_2$ entsprach.

Gesamt-Mangan-Gehalt:

10 cm^3 Lösung = 20,6 cm^3 $\frac{n}{10}KMnO_4$ = 0,1526 gr $Mn(SO_4)_2$

Oxydationswert:

10 cm^3 Lösung = 12,35 cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$ = 0,1525 gr entsprechend 99,93 % $Mn(SO_4)_2$

Nun wurde eine denselben Mangangehalt besitzende Lösung von $MnSO_4.4H_2O$ in H_2SO_4 (55 %) hergestellt, beide Lösungen in bestimmten Volumverhältnissen gemischt und die Potentiale dieser Mischungen gemessen. Zu diesem Zweck wurde die Flüssigkeit in ein Ostwald'sches Halbelement eingefüllt und mit einer Normal-Hg_2SO_4-Elektrode zu einem Element vereinigt, dessen E. M. K. nach der Kompensationsmethode bestimmt wurde.

Das Potential brauchte, besonders bei hohem $Mn(SO_4)_2$-Gehalt einige Minuten, bis es sich eingestellt hatte.

Die gemessenen Werte, welche auf das Potential einer Wasserstoffelektrode als Nullwert bezogen sind, waren folgende:

cm^3 $MnSO_4$-Lösung	cm^3 $Mn(SO_4)_2$-Lösung	Potential der Lösung in Volt		
		I	II	Mittelwert
100	—	—0,417	—0,417	—0,417 [1])
90	10	—1,469	—1,466	—1,4675
80	20	—1,500	—1,501	—1,5005
70	30	—1,518	—1,520	—1,519
60	40	—1,535	—1,533	—1,534
50	50	—1,5575	—1,556	—1,5567
40	60	—1,610	—1,6085	—1,6093
30	70	—1,641	—1,643	—1,642
20	80	—1,656	—1,657	—1,6565
10	90	—1,6675	—1,669	—1,6683
—	100	—1,670	—1,670	—1,670

[1]) Das Potential der reinen Manganosalzlösung ist, worauf bereits früher (S. 11) hingewiesen wurde, ohne Bedeutung, da es nicht wie ein Oxydationspotential durch bestimmte Verhältnisse definiert und daher von dem Zustand der $Mn^{\cdot\cdot}$-Lösung ganz unabhängig ist.

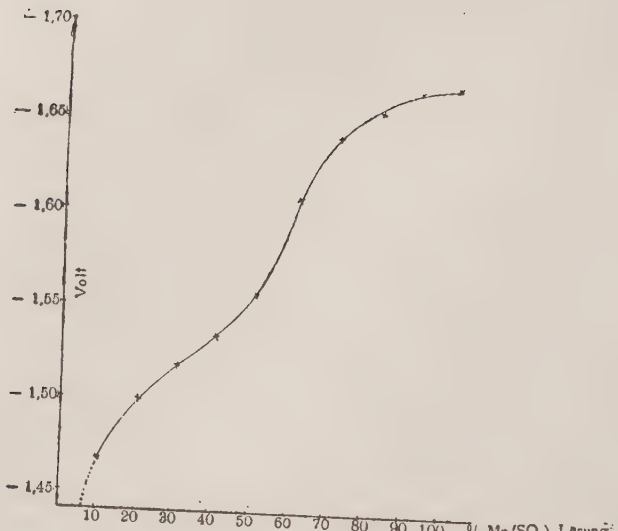

Fig. 1

Zeichnet man diese Werte in ein Koordinatensystem ein mit der Konzentration an $Mn(SO_4)_2$ als Abscisse und den Potentialen als Ordinate, so ergibt sich in Übereinstimmung mit der Nernst-Peters'schen Formel eine bilogarithmische Kurve (Fig. 1). Auffallend ist jedoch, daß die Potentiale kurz vor 100 % $Mn(SO_4)_2$ nicht mehr ansteigen, wie man erwarten müßte. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, daß die Manganlösung nicht vollständig oxydiert war, wenn auch das Analysenergebnis fast 100 % $Mn(SO_4)_2$ entsprach. Bekanntlich liefert die Volhard'sche Manganbestimmungsmethode stets um ein geringes zu niedrige Werte, ein Mangel, welcher unter gewöhnlichen Umständen kaum von Bedeutung ist, aber bei unseren Messungen die von der Regel abweichende Form der Potentialkurve sehr wohl erklären kann.

Versuche zur Darstellung von festem Manganisulfat und Mangandisulfat.

A. Darstellung von Manganisulfat.

Festes Manganisulfat wurde bereits bei der Anwendung 70 %iger H_2SO_4 erhalten. Auch beim Abkühlen konzentrierter Lösungen von Manganisulfat wurde eine Auscheidung von dunklen Kristallen beobachtet. Wenn auch die Oxydationsstufe des Man-

gans durch die bei zahlreichen Elektrolysen ausgeführten titrimetrischen Bestimmungen einwandfrei als Mn_2O_3 und MnO_2 festgestellt war, so herrschte über die Zusammensetzung des festen Manganisulfates noch vollkommene Unbestimmtheit. Das Mangandisulfat wurde bei den bisherigen Versuchen überhaupt noch nicht in festem Zustande beobachtet.

Zwecks Darstellung des kristallisierten Manganisulfates wurden 15 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 200 cm^3 H_2SO_4 (55 %) oxydiert bis etwas über den für $Mn_2(SO_4)_3$ errechneten Oxydationswert (2 cm^3 Lösung = 17,5 cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$) und längere Zeit unter lebhaftem Umrühren bei ausgeschaltetem Strom auf 60° gehalten, um sicher zu sein, daß keine Kristalle von $MnSO_4.4H_2O$ mehr im Elektrolyten vorhanden seien. Hierauf wurde die Lösung in der Kälte über Nacht stehen lassen. Das Manganisulfat hatte sich zum größten Teil in kleinen dunkelroten, fast schwarzen Kristallen abgeschieden, die über Asbest abgesaugt und auf einem Tonteller abgepreßt wurden. Schwierig war es nun, ein geeignetes Lösungsmittel für die an den Kristallen haftende Schwefelsäure zu finden. Wasser war hierfür ausgeschlossen, da es das Salz sofort unter Abscheidung von $Mn(OH)_3$ zersetzt. Alkohol, Aether, Aceton wurden oxydiert, so daß als letztes Mittel nur rauchende, höchstkonzentrierte Salpetersäure übrig blieb. Mit dieser wurde das Salz geschlämmt und auf dem Asbestfilter ausgewaschen. Die Salpetersäure nahm hierbei die an den Kristallen haftende Lösung glatt weg, ohne eine sichtbare lösende oder zersetzende Wirkung auf die feste Substanz auszuüben. Das auf einen Tonteller aufgestrichene Salz wurde im Vakuum über Kali getrocknet.

In einer abgewogenen Menge der so vorbereiteten Substanz wurde zunächst der disponible Sauerstoff auf volumetrischem Wege bestimmt und auf MnO_2 umgerechnet. Der disponible Sauerstoff ergab sich aus der Sauerstoffmenge, welche die Substanz im Nitrometer mit H_2O_2 entwickelte. In der reduzierten Lösung wurde nach Ansäuern mit HCl der Schwefelsäure-Gehalt als $BaSO_4$ bestimmt. In dem Filtrat wurde das Gesamt-Mangan durch ammoniakalisches H_2O_2 gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen in schwefelsaurem H_2O_2 gelöst und nach Zerstörung des Wasserstoffsuperoxydes, Zusatz von $ZnSO_4$ und Neutralisieren mit Na_2CO_3 das Gesamt-Mangan nach der Volhard'schen Methode bestimmt.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

	I	II
Angewandte Substanz:	0,7416 gr	0,2374 gr
MnO_2-Gehalt:		
Entwickelte Menge O_2	30,6 cm^3	9,95 cm^3
bei Barometerstand:	720 mm	715 mm
„ Temperatur:	23,5°	24°
oder:	13,67 % MnO_2	13,75 % MnO_2
SO_3-Bestimmung:		
Erhaltene Menge $BaSO_4$:	1,0981 gr $BaSO_4$	0,3509 gr $BaSO_4$
oder:	50,77 % SO_3	50,68 % SO_3
Gesamt-ManganGehalt:		
Zur Fällung des Gesamt-Mangans verbraucht:		
	I	II
	77,6 cm^3 $\frac{n}{10}KMnO_4$	25,1 cm^3 $\frac{n}{10}KMnO_4$
daher Gesamt-Mangan:	22,29 % MnO	22,52 % MnO

Bringt man von der Gesamt-Mangan-Menge die für MnO_2 gefundenen Zahlen in Abzug, nach Umrechnung auf MnO, so müßte die analysierte Substanz folgende Zusammensetzung haben:

I.		II.	
MnO_2	: 13,67 %	MnO_2	: 13,75 %
MnO	: 11,23 %	MnO	: 11,30 %
SO_3	: 50,77 %	SO_3	: 50,68 %
H_2O (Diff.:	24,33 %	H_2O (Diff.:	24,27 %

Die bis jetzt bekannten Manganisulfate sind folgende:

$Mn_2(SO_4)_3$ (Dammer III, 268.)

$Mn_2(SO_4)_3.H_2SO_4.4H_2O$ (Franke, J. f. pr. Ch. 1887/453.)

$Mn_2(SO_4)_3.H_2SO_4.8H_2O$ (Frémy, Compt, rend. 82,475.)

Die Formel des letzten Salzes käme unserem Resultat am nächsten. Für dieses von Frémy entdeckte Manganisulfat gelten folgende Werte:

MnO_2: 13,59 %
MnO : 11,09 %
SO_3 : 50,00 %
H_2O : 25,32 %

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen für MnO_2 und MnO stimmen zwar innerhalb der Versuchsfehlergrenzen mit dieser Zusammensetzung überein, jedoch ist der gefundene Wert für SO_3 um ca. 0,7 % zu hoch. Nimmt man nun an, daß dieser Mehr-

betrag an SO_3 durch Einschluß von Schwefelsäure in den Kristallen hervorgerufen wäre, so müßten für MnO_2 und MnO niedrigere Werte als die berechneten gefunden worden sein. Da jedoch das umgekehrte der Fall ist, so ist es wahrscheinlich, daß das Salz etwas Kristallwasser verloren hatte, möglicherweise durch die wasserentziehende Wirkung der rauchenden Salpetersäure oder unter dem Einfluß des Vakuums.

B. Versuche zur Darstellung von festem Mangandisulfat.

Nach der Angabe im Chemischen Zentralblatt (1905/II, 1398) soll die Löslichkeit des $Mn(SO_4)_2$ in H_2SO_4 von 40^0 Bé 15 % betragen, während H_2SO_4 von 55^0 Bé nur 4—5 % $Mn(SO_4)_2$ zu lösen vermag. Hiervon sollte zur Ausscheidung des Mangandisulfates Gebrauch gemacht werden. Zu einer gut gekühlten Lösung von $Mn(SO_4)_2$ (hergestellt durch Oxydation von 40 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm^3 H_2SO_4) wurde tropfenweise konz. Schwefelsäure zugegeben und längere Zeit stehen lassen. Die ausgeschiedenen dunklen Kristalle wurden wie oben mit rauchender HNO_3 behandelt, getrocknet und analysiert. Es zeigte sich jedoch, daß die Substanz nicht aus $Mn(SO_4)_2$, sondern aus $Mn_2(SO_4)_3.H_2SO_4.8H_2O$ bestand. Anscheinend hatte die beim Zugießen von konz. H_2SO_4 entstandene Wärme trotz der Kühlung das Mangandisulfat zersetzt.

Resultat der Analyse:

MnO_2: 13,71 %
MnO : 11,15 %
SO_3 : 50,81 %

Es wurde nun ein anderer Weg eingeschlagen, um das Mangandisulfat unzersetzt zur Abscheidung zu bringen. Eine bei 60^0 oxydierte Lösung desselben (40 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm^3 H_2SO_4 (55 %) oxydiert) wurde bei 0^0 einige Tage stehen lassen. Die wenigen ausgeschiedenen Kriställchen wurden abgesaugt und mit rauchender HNO_3 gewaschen. Sie bestanden jedoch wieder aus Manganisulfat, denn bei der Behandlung mit 55 %iger H_2SO_4 lösten sie sich ohne Sauerstoffentwicklung mit roter Farbe, konnten also nicht aus $Mn(SO_4)_2$ bestehen.

Die Versuche, das Mangandisulfat zu isolieren, führten also zu keinem Erfolg. Es scheint demnach, als ob das Sulfat des vierwertigen Mangans nur in schwefelsaurer Lösung existenzfähig sei, jedoch nicht in festem Zustande. Denn bei allen Versuchen, es zu isolieren, wurde, wo man eigentlich die Ausscheidung

des vierwertigen Mangans erwarten sollte, stets festes Manganisulfat erhalten.

Diesen Versuchsergebnissen steht die Angabe im Chemischen Zentralblatt [1]) gegenüber, wonach unter gewissen, nicht näher bezeichneten Umständen, festes Mangandisulfat als schwarzer, in starker Schwefelsäure mit brauner Farbe leicht löslicher Körper erhalten werden könnte. Von weiteren Versuchen zur Isolierung des Mangandisulfates wurde jedoch abgesehen, da diese Frage Gegenstand einer Untersuchung sein soll, welche im hiesigen Laboratorium von anderer Seite ausgeführt werden wird.

[1]) Chem. Zentralblatt 1905, II, 1398.

Oxydation von Manganphosphat in phosphorsaurer Lösung.

In Anbetracht des glatten Verlaufes der elektrolytischen Oxydation des zweiwertigen Mangans in schwefelsaurer Lösung war der Gedanke naheliegend, die Oxydation des Mangans in analoger Weise auch in Lösungen anderer Säuren vorzunehmen, um dadurch eventuell ebenfalls zu der vierwertigen Oxydationsstufe zu gelangen. Als solche Säuren konnten wegen des schwach basischen Charakters des $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ions nur sehr starke Elektrolyte in Frage kommen, damit die Hydrolyse der Oxydationsprodukte vermieden würde. Auch durfte das Anion der Säure nicht anodisch oxydierbar sein. Als Elektrolyte, welche diesen Bedingungen genügen, kamen nur die Phosphorsäure, die Überchlorsäure und die Salpetersäure in Betracht. Besonders geeignet erschien die Phosphorsäure, deren Mangansalz sehr beständig und nicht der Hydrolyse unterworfen ist, und deren chemisches Verhalten die größte Ähnlichkeit mit dem der Schwefelsäure aufweist. Dazu kam noch, daß die Phosphorsäure bei weitem nicht in dem Grade wasserenziehend wirkt, wie Schwefelsäure, was unter Umständen bei der Verwendung von Mangansalzen als Sauerstoffüberträger bei der elektrolytischen Oxydation organischer Substanzen von Vorteil sein könnte. Aus diesen Gründen wurde zunächst die Oxydation des Mangans in Phosphorsäure versucht, unter möglichster Anlehnung an die Bedingungen, welche für die Darstellung des Mangandisulfates die günstigsten sind.

Einfluß der Stromdichte.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Phosphorsäure sich ihrer Acidität nach gewöhnlich wie eine zweibasiche Säure verhält, wurde die gleiche Konzentration gewählt, wie bei der Schwefelsäure, d. h. 55 %ige H_3PO_4, da das Molekulargewicht beider Säuren annähernd gleich ist. In 300 cm^3 dieser Säure (spec. Gew. = 1,393) wurden 70 gr $MnSO_4.4H_2O$ gelöst, was infolge der Bildung sauren Manganphosphates sehr leicht geschieht. Als Anode kam eine PbO_2-Elektrode zur Verwendung, die Temperatur wurde auf 55° gehalten, weil diese Bedingungen bei der Oxydation des Mangans in Schwefelsäure die günstigsten waren. Um die vorteilhafteste Stromdichte zu ermitteln, wurden zunächst bei verschiedenen Werten derselben die Stromausbeuten gemessen.

D_{100} Amp.	i Amp.	Stromausbeute %	t = 55°
0,6	0,25	17,6	
		5,1	
1,0	0,45	0,0	
2,0	0,9	„	
3,0	1,35	„	
5,0	2,25	„	
10,0	4,5	„	

Die Messungen wurden direkt nacheinander ausgeführt, ohne den Elektrolyt beim Wechsel der Stromdichte zu erneuern, was bei der hohen Mangankonzentration nicht nötig schien.

Gleich nachdem der Strom eingeschaltet war, nahm die Lösung eine schwach violette Farbe an, die jedoch sehr bald unter Trübung des Elektrolyten wieder verschwand.

Derselbe Versuch wurde nun mit Messung der Anodenpotentiale wiederholt.

Elektrolyt: 70 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm^3 H_3PO_4 (55 %)
t = 55°
Anode: Pb, mit einer dünnen PbO_2-Schicht überzogen.
Potential der Lösung vor dem Versuch = —0,08 Volt.

D_{100} Amp.	i Amp.	Anodenpotential Volt	Stromausbeute %
0,5	0,25	—2,13	
		—2,10	16,6
		„	6,0
		„	
1,0	0,5	—2,16	
		—2,13	5,5
		—2,16	4,8
2,5	1,25	—2,32	
		—2,31	4,8
		—2,34	3,0
5,0	2,5	—2,69	
		—2,67	2,1
		—2,68	0,9
10,0	5,0		1,2
			0,9
			0,0

Die Potentiale der Anode bei Stromunterbrechung konnten nicht gemessen werden, da sie keinen konstanten Wert annahmen. Dieses Verhalten ist auf das Vorhandensein von PbO_2 auf der Anode zurückzuführen. Das Bleisuperoxyd ist nämlich im Stande, auch rein chemisch oxydierend auf die Manganlösung zu wirken. Da es selbst hierbei reduziert wird, muß auch sein Oxydationspotential allmählich abnehmen.

Nachdem die Flüssigkeit sich anfangs schwach violett färbte, verschwand die Färbung nach kurzer Zeit wieder unter Ausscheidung eines grünlich grauen Niederschlags. Dieser scheint demnach aus dem violetten zuerst gebildeten Oxydationsprodukt hervorgegangen zu sein. Der Niederschlag war in Wasser vollkommen unlöslich, ebenso in verdünnter H_3PO_4. Um ihn auf seine qualitative Zusammensetzung zu prüfen, wurde er nun filtriert, zuerst mit verdünnter Phosphorsäure und dann mit Wasser ausgewaschen. Außer den bereits erwähnten Eigenschaften zeigte er folgendes Verhalten:

1. HCl reagierte in der Kälte nicht, beim Erhitzen entwickelte sich Chlor unter Lösung zu einer klaren Flüssigkeit.
2. In saurem Wasserstoffsuperoxyd löste sich der Körper unter Sauerstoffentwicklung farblos auf.

3. Mit konzentrierter HNO_3 ging die Farbe des Niederschlages in Braun über. Im Filtrat war H_3PO_4 mit Molybdänlösung, im Rückstand, nach Reduktion desselben mit salpetersaurem H_2O_2 Mangan durch PbO_2 nachzuweisen.

Der Niederschlag bestand demnach aus dem Phosphat (Reaktion 3.) einer höheren Oxydationsstufe des Mangans (Reaktion 1 und 2). Durch die konz. Salpetersäure wurde anscheinend $Mn_2O_3.H_2O$ oder $MnO_2.xH_2O$ gebildet, während H_3PO_4 frei wurde.

Eine quantitative Analyse konnte vorläufig noch nicht ausgeführt werden, da die Menge des Oxydationsproduktes zu gering war.

Vergleicht man die bei der Elektrolyse erhaltenen Arbeitspotentiale der Anode z. B. bei $D_{100} = 1{,}0$ Amp. mit dem Pb-Anodenpotential in schwefelsaurer Lösung bei derselben Temperatur, Säure-Konzentration und Stromdichte, so findet man, daß es bei der phosphorsauren Lösung höher ist als bei der schwefelsauren. Während es dort bei hoher Konzentration an $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen nur $-2{,}09$ Volt betrug, ist es hier gleich $-2{,}16$ Volt bei derselben Stromdichte, trotzdem fast noch keine $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen im Elektrolyten vorhanden und die Konzentration an Mangansalz sehr hoch ist. Diese Erscheinung läßt vermuten, daß der Widerstand des Elektrolyten sehr groß ist. Der Beweis dafür wurde erbracht durch die außerordentlich hohe Klemmenspannung, welche aufgewandt werden mußte, um die relativ niedrigen Stromstärken zu erreichen. Während zu Beginn der Elektrolyse ca. 3 Volt genügten, um 0,25 Amp. zu erzielen, waren bei $i = 2{,}5$ Amp. schon 20 Volt zur Überwindung des Elektrolyt-Widerstandes nötig. Diese Erscheinungen weisen mit Sicherheit darauf hin, daß bei der Elektrolyse eine schlechtleitende Schicht auf der Anode entstanden sein mußte.

Da die Oxydation nach kurzer Zeit fast vollständig aufhörte, ist anzunehmen, daß diese Schicht ein vom Elektrolyten schwer durchdringbares Diaphragma bildete, welches die Berührung der Lösung mit der Elektrode sehr erschwerte. Zu Beginn der Elektrolyse war eine Oxydation möglich, weil das Anodendiaphragma noch in der Bildung begriffen war, daher war bei der ersten Messung eine höhere Stromausbeute zu konstatieren.

Bezüglich der chemischen Natur dieses Anoden-Diaphragmas bestehen bei der Verwendung einer Bleianode zwei Möglichkeiten. Erstens konnte es aus dem Elektrolyten bei der Oxydation niedergeschlagen worden sein, es wäre in diesem Falle identisch mit

dem graugrünen Körper, welcher aus dem primären violetten Produkt entstanden war. Zweitens käme in Betracht, daß sich auf der Bleianode ein Überzug von Bleiphosphat gebildet hätte.

Um über diese Frage zu entscheiden, wurde nun die Bleianode durch eine Platinelektrode ersetzt. Damit wurde gleichzeitig der Zweck verfolgt, Nebenerscheinungen, wie die anodische Oxydation des Bleis, zu vermeiden. Der Elektrolyt hatte bei diesem Versuch die gleiche Zusammensetzung wie vorher bei der Anwendung des Bleis als Anodenmaterial. Ebenso waren die Temperatur und die Konzentration des Mangans und der Phosphorsäure dieselben. Das Oxydationspotential des Elektrolyten wurde an einer Platin-Nebenelektrode gemessen.

Elektrolyt: 70 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm^3 H_3PO_4 (55 %).

Anode: Platinblech (Oberfläche = 45 cm^2).

$t = 55^0$.

D_{100} Amp.	i Amp.	Anodenpotential Volt	Oxyd.-Potent. der Lösung Volt	Stromausbeute %
0,6	0,25	—1,77	—0,08	
		—2,19	—1,24	17,6
		—2,21	—1,02	5,1
1,0	0,45	—2,29	—1,02	0,0
		—1,81	—1,22	13,9 [1])
		—2,18	—1,02	0,9
2,0	0,9	—2,38	„	0,0
5,0	2,25	—2,64	„	0,0

Dieser Versuch bestätigte in sehr instruktiver Weise die schon bei der Oxydation an der Bleianode festgestellten Tatsachen.

Zunächst bewies er, daß tatsächlich ein Anoden-Diaphragma entstand, welches die Oxydation des Mangans verhinderte. Denn die Stromausbeuten verschwanden sehr bald, während die Anodenpotentiale stark anstiegen. Während der ersten Messung, wo das Diaphragma auf der Anode noch nicht vorhanden war, konnte eine Oxydation stattfinden und zwar bildete sich zuerst das lösliche violette Produkt; hierdurch gelangten $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen in die Lösung und erhöhten das Oxydationspotential des Elektrolyten auf —1,24 Volt. Das Anodenpotential war zu Beginn der Elektrolyse noch nicht sehr hoch, erst —1,77 Volt. Sehr bald jedoch

[1]) Vor dieser Messung wurde die Anode mit H_2O_2 und H_2SO_4 gereinigt.

entstand das Diaphragma und erhöhte den Widerstand, so daß das Potential schon am Schluß der ersten Messung —2,19 Volt betrug. Um sich die Erhöhung des Anodenpotentials durch die Entstehung des Diaphragmas zu erklären, muß man annehmen, daß der Körper, aus dem er bestand, ein schlechter Leiter der Elektrizität ist. Die Leitung des Stromes konnte dann nur durch die Flüssigkeit in den Poren des Diaphragmas besorgt werden. Dadurch war natürlich der Querschnitt des Leiters sehr viel kleiner geworden und der Widerstand des Elektrolyten demgemäß viel stärker. Zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Stromstärke war deshalb eine hohe Spannung erforderlich und dementsprechend mußte auch das Anodenpotential stark ansteigen. Infolge der Dichtigkeit des Diaphragmas konnte der Elektrolyt nur schwer zu dem Platin der Anode diffundieren und die Anzahl der zur Oxydation gelangenden $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen war sehr gering. Daher konnte auch die Stromausbeute nur einen ganz minimalen Wert erreichen. Je dichter nun das Diaphragma wurde, desto kleiner wurde die wirksame Oberfläche der Anode und desto geringer die Ausbeute, bis sie bald ganz verschwand.

Durch die Bildung des grünlichgrauen Niederschlages hatte sich die schwach violette Lösung innerhalb kurzer Zeit allmählich fast vollständig entfärbt und die $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen waren dadurch zum allergrößten Teil aus der Lösung verschwunden. Damit mußte auch das Oxydationspotential wieder fallen. Da eine weitere Oxydation nicht mehr stattfand, blieb es konstant auf —1,02 Volt.

Nun wurde die Anode aus dem Elektrolyten herausgenommen und mit Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung gereinigt. Der Niederschlag machte sich dadurch bemerkbar, daß das Platin seinen Glanz verloren hatte. Bei schwachem Erwärmen der Elektrode mit H_2O_2 war deutlich Sauerstoffentwicklung wahrzunehmen, ein Hinweis auf die Anwesenheit von Manganiphosphat auf der Anodenoberfläche. Ebenso war beim Erwärmen mit Oxalsäurelösung Gasentwicklung zu beobachten. Nach der Reinigung mit H_2O_2 wurde mit der wieder vollkommen blanken Elektrode die Oxydation fortgesetzt. Das Anodenpotential zeigte nun wieder einen niedrigeren Wert, die Stromausbeute einen höheren, als vorher bei dem Vorhandensein des Diaphragmas. Das Oxydationspotential stieg bis auf —1,22 Volt, während der Elektrolyt wieder violett wurde. Bald jedoch erneuerte sich das Diaphragma auf der Elektrode und analog den Erscheinungen zu Beginn der Elektrolyse sank die Stromausbeute nach kurzer Zeit wieder auf 0 % herab.

Das Anodenpotential stieg gleichzeitig an und der Oxydationswert des Elektrolyten sank bis zu einem konstanten Wert. Wenn vorher vielleicht noch Zweifel über die Bildung und den die Oxydation hindernden Einfluß des Anodendiaphragmas bestehen konnten, so war durch diese Erscheinungen nach Entfernung des Niederschlags von der Anode jede andere Annahme hinfällig.

Mit der Feststellung der Tatsache, daß an der Pt-Anode dieselben Verhältnisse eintreten wie beim Blei, war nunmehr der Beweis geliefert, daß das Anodendiaphragma in beiden Fällen identisch war mit dem Niederschlag, welcher aus dem zuerst gebildeten violetten Oxydationsprodukt entstand.

Während an der Bleianode auch bei höherer Stromdichte eine kleine Ausbeute gemessen wurde, verschwand diese beim Platin vollkommen. Es darf angenommen werden, daß die Stromausbeute an der Bleianode auf die Bildung von Bleisuperoxyd oder Plumbiphosphat zurückzuführen ist, da auch dort der Elektrolyt sich bald vollkommen entfärbte.

Die bisher unternommenen Versuche gaben zwar einen Einblick in die Vorgänge, welche unter den gegebenen Bedingungen bei der Oxydation des Manganphosphates eintreten können, allein der Einfluß der Stromdichte wurde durch die Wirkung des Diaphragmas vollständig verdeckt. Es sei deshalb hier ein Versuch vorausgenommen, der später bei Änderung der Temperatur ausgeführt wurde und den Einfluß der Stromdichte auf die Stromausbeute klarlegte.

Die Bedingungen, unter denen dieser Versuch vorgenommen wurde, waren folgende:

Elektrolyt: 10 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm^3 H_3PO_4 (55 %)

Temperatur: 20°

Anode: Pt-Blech (Oberfläche 45 cm^2).

D_{100} Amp.	i Amp.	Anodenpotential Volt	Oxyd.-Potential der Lösung Volt	Stromausbeute %
2,0	0,9	—2,29	—1,18	4,5
		—2,32	—1,19	2,6
0,44	0,2	—2,23	—1,20	17,0
		—2,24	—1,205	16,8
0,22	0,1	—2,22	—1,21	20,7
		—2,23	—1,22	20,2
5,0	2,25	—2,42	—1,22	3,6

Die Messungen wurden in obiger Reihenfolge ohne Erneuerung des Elektrolyten beim Wechsel der Stromdichte nach kurzer Unterbrechung zur Messung des Lösungspotentials vorgenommen.

Die Lösung färbte sich intensiv violett und schied erst nach mehrstündigem Stehen einen Niederschlag ab. Auf der Anode bildete sich auch hier ein Diaphragma. Der Versuch zeigte, daß die Stromausbeute in hohem Grade von der Stromdichte beeinflußt wird. Während bei $D_{100} = 2{,}0$ Amp. nur 4,5 und 2,6 % Ausbeute zu verzeichnen waren, betrug diese bei $D_{100} = 0{,}44$ Amp. schon 17 % und bei $D_{100} = 0{,}22$ Amp. 20 % der Theorie. Je geringer die Stromdichte ist, desto höher wird die Stromausbeute. Dies ist leicht einzusehen, wenn man sich die Beschaffenheit des Diaphragmas so vorstellt, wie oben des Näheren ausgeführt wurde. Denn bei der niedrigen Stromdichte konnte die Diffusion durch das anodische Diaphragma die Konzentrationsverminderung der Mangano-Ionen, welche bei der Oxydation zu $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen an der Anode eintreten mußte, besser ausgleichen.

Noch deutlicher war in einem anderen Versuch unter denselben Bedingungen der Einfluß der Stromdichte zu erkennen. Statt des Platinbleches diente ein Platindrahtnetz (180 cm^2) als Anode.

D_{100} Amp.	i Amp.	Stromausbeute %
0,11	0,2	100,0
		,,
0,25	0,45	18,2
		18,1
0,5	0,9	9,2
		9,0
0,11	0,2	38,2
		37,9

Auch hier trat der günstige Einfluß der niedrigsten Stromdichte in frappanter Weise hervor. Die violette Lösung blieb längere Zeit klar und trübte sich erst nach Stunden, jedoch war der Übergang der $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen in den unlöslichen Körper nicht zu vermeiden. Das Anodendiaphragma wurde schon während der Elektrolyse gebildet, wie das trübe Aussehen der Anode nach Unterbrechung des Versuches bewies.

Es mußte nun vor allem darnach getrachtet werden, die Entstehung des Niederschlages und des Anodendiaphragmas zu verhindern. Damit war klar vorgezeichnet, welchen Weg die nächsten Versuche einschlagen mußten. In erster Linie waren die Konzentration der Phosphorsäure und die Temperatur zu ändern, da anzunehmen war, daß hauptsächlich von diesen beiden Faktoren die Entstehung des Niederschlages abhängig ist.

Um den

Einfluß der Konzentration der Phosphorsäure

zu untersuchen, wurden nun Oxydationen bei verschiedener Konzentration der H_3PO_4 unter analogen Bedingungen vorgenommen und dabei die Stromausbeute bestimmt.

Der Elektrolyt bestand hierbei aus 70 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm^3 H_3PO_4 von 18 %, 36 % und 75 %. Die Temperatur wurde auf 55° gehalten. Als Anode diente ein Platinblech von 45 cm^2 Oberfläche.

Bei den verschiedenen Konzentrationen der H_3PO_4 ergaben sich folgende Stromausbeuten:

D_{100} Amp.	Stromausbeute		
	H_3PO_4 18 %	H_3PO_4 36 %	H_3PO_4 75 %
0,5	11,9 % 0,0	16,2 % 0,0	17,9 % 3,5
1,0	0,0	0,0	2,8
2,0	0,0	0,0	0,9
5,0	0,0	0,0	0,3

Während bei H_3PO_4 von 18 und 36 % eine nur schwache Violettfärbung eintrat, worauf die allmähliche Ausscheidung des Niederschlags erfolgte, schien die violette Farbe bei der 75 %igen Säure intensiver zu werden, ohne daß während der Elektrolyse ein Niederschlag beobachtet wurde. Erst nachdem die Lösung mehrere Stunden lang sich selbst überlassen blieb, fiel wieder das graugrüne Phosphat aus. Dagegen hatte sich schon während der Elektrolyse ein deutlich sichtbares Anodendiaphragma gebildet.

Die hohe Konzentration der Säure schien daher von günstiger Wirkung auf die Oxydation zu sein.

Dies wurde auch durch die Stromausbeute bestätigt. Denn bei hoher Stromdichte war hier noch eine wenn auch geringe Ausbeute zu erzielen, während bei 18- und 36 prozentiger H_3PO_4 schon bei $D_{100} = 0{,}5$ Amp. keine Oxydation mehr stattfand.

Es lag deshalb die Wahrscheinlichkeit vor, daß in höchst konzentrierter Phosphorsäure die Oxydation am besten verlaufen würde. Ein Versuch, bei welchem der Elektrolyt aus syrupförmiger H_3PO_4 (spec. Gew. 1,7, ca. 85 %) hergestellt wurde, bestätigte diese Vermutung. Um die Konzentration der Säure durch Auflösen des Kristallwasser enthaltenden Mangansulfates nicht zu sehr zu verringern, wurden nur 15 gr dieses Salzes in der Säure gelöst. Die Versuchstemperatur betrug wieder 55°. Als Anode diente ein Platindrahtnetz von 180 cm^2 Oberfläche. Die hierbei erreichten Stromausbeuten sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

$D_{100} = 0{,}5$ Amp. $i = 0{,}9$ Amp.		$D_{100} = 1{,}0$ Amp. $i = 1{,}8$ Amp.	
Zeit	Stromausbeute	Zeit	Stromausbeute
	%		%
12^{00}	100	9^{10}	
10	„	15	58,8
20	96,9	20	57,8
30	„	25	50,0
40	„	35	37,0
1^{20}	74,2	45	28,5
2^{15}	43,4	55	26,9
		10^{05}	21,6
		15	14,4

Wegen des starken Schäumens des Elektrolyten, welches durch die zähe Konsistenz der angewandten Phosphorsäure hervorgerufen wurde, mußte in beiden Fällen die Oxydation unterbrochen werden, da der Schaum selbst nach mehreren Stunden sich nicht absetzte und aus dem Anodenraum in die Eudiometerröhre überzusteigen drohte.

Der Elektrolyt nahm mit fortschreitender Oxydation eine intensiv blauviolette Farbe an, ohne daß anfangs eine Ausschei-

dung stattfand. Erst nachdem die Elektrolyse einige Zeit im Gange war, trübte sich die Lösung ein wenig und nach Verlauf einiger Stunden nach der Unterbrechung der Oxydation war eine größere Menge des graugrünen Produktes ausgefallen.

Wie aus diesem Versuch hervorgeht, kann bei der Anwendung von H_3PO_4 (1,7) eine Ausscheidung des Niederschlages auf längere Zeit vermieden werden, wenn sie auch nicht ganz verhindert werden kann. Jedenfalls besitzt syrupförmige Phosphorsäure die günstigste Konzentration für die Oxydation des Manganphosphates. Allerdings scheidet bei dieser hohen Konzentration der Säure die Möglichkeit aus, auch Bleianoden an Stelle des Platins zu verwenden. Denn nach Elbs und Nübling[1]) wird eine Bleianode in starker Phosphorsäure zu Plumbiphosphat oxydiert.

Zunächst wurde nun eine qualitative und quantitative Untersuchung des entstandenen graugrünen Niederschlages vorgenommen, um dessen Identität festzustellen.

Untersuchung des bei der Oxydation erhaltenen Niederschlages.

Wie bereits S. 51 mitgeteilt wurde, war das grünlichgraue Oxydationsprodukt in Wasser und verdünnter Phosphorsäure vollkommen unlöslich. Es konnte deshalb durch Auswaschen mit Phosphorsäure und darauf mit Wasser leicht gereinigt werden. Das anhaftende Wasser wurde durch scharfes Absaugen, Aufstreichen auf einen Tonteller und Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz entfernt.

Die so behandelte pulverige Substanz zeigte die bereits S. 51 angegebenen Reaktionen. Konzentrierte H_2SO_4 und syrupförmige H_3PO_4 blieben in der Kälte ohne Einwirkung, erzeugten jedoch beim Erhitzen eine penséefarbige Lösung, ohne daß selbst bei Siedehitze eine Wiederausscheidung des Niederschlages stattfand. Während die schwefelsaure Lösung mit wenig Wasser eine starke Abscheidung von Manganihydroxyd zeigte, ließ sich die phosphorsaure Lösung mit Wasser ziemlich stark verdünnen, wobei ihre Farbe in ein helles Rot bis blaß Rosa überging. Erst mit sehr viel Wasser trübte sich die Lösung ein wenig unter Bildung eines braunen Niederschlages. Wurde die mäßig verdünnte phosphor-

[1]) Zeitschr. f. El.-Ch. 9, 780. (1903).

saure Lösung erhitzt, so entfärbte sie sich unter Rückbildung des grünlich grauen Phosphates.

Nach dem qualitativen Verhalten des Oxydationsproduktes konnten für seine chemische Zusammensetzung von den in der Literatur angeführten Manganiphosphaten nur zwei in Betracht kommen, nämlich das neutrale Manganiorthophosphat [1]) $MnPO_4.H_2O$ oder das von Laspeyres [2]) angegebene Manganiphosphat. Letzteres, von Laspeyres selbst nicht näher untersuchte Phosphat ist zwar in einigen Handbüchern (z. B. Gmelin-Kraut) besonders angeführt, muß jedoch nach den Untersuchungen von Christensen [3]) als identisch mit dem neutralen Manganiorthophosphat erachtet werden. Demnach käme für die Zusammensetzung des bei der Elektrolyse des Manganphosphates erhaltenen Produktes nur noch $MnPO_4.H_2O$ in Betracht. Dieser Formel entsprach auch das Resultat der quantitativen Analyse, welche nun vorgenommen wurde. Hierbei wurde folgender Weg eingeschlagen:

Ein Teil der Substanz wurde mit einer schwefelsauren Lösung von bekanntem H_2O_2-Gehalt reduziert und der Überschuß an H_2O_2 mit $\frac{n}{10}KMnO_4$ zurückgemessen. Aus der zur Reduktion des Manganiphosphates verbrauchten Menge H_2O_2 berechnete sich der Gehalt an disponiblem Sauerstoff.

Eine andere abgewogene Menge der Substanz wurde mit H_2O_2 in salpetersaurer Lösung reduziert, der Überschuß an H_2O_2 durch Kochen zerstört und die Phosphorsäure mit Molydänlösung gefällt. Der Niederschlag von Ammonium-Molybdophosphat wurde auf einem Filter gesammelt, in NH_3 wieder gelöst und P_2O_5 als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Im Filtrat der Molybdänlösung wurde das Gesamt-Mangan durch Oxydation mit NaOBr unter Zusatz von wenig Alkohol als Mangansuperoxyd-Hydrat gefällt, in saurem H_2O_2 wieder gelöst und nach Zerstörung des Überschusses an H_2O_2 nach der Volhard'schen Methode bestimmt.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. Bestimmung des disponiblen Sauerstoffes:

Angewandte Substanz = 0,5609 gr
Zur Reduktion verbraucht = 41,7 cm^3 H_2O_2

---

[1]) Dammer III. 1272.
[2]) Journ. f. pr. Ch. 15, 320 (2).
[3]) Journ. f. pr. Ch. 28, 25 (2).

1 cm^3 H_2O_2 = 0,00135 gr H_2O_2
47,7 cm^3 H_2O_2 = 0,0563 gr H_2O_2
= 0,0265 gr disp. Sauerstoff.
Disponibler Sauerstoff = 4,72 %

II. P_2O_5-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,5837 gr.
Erhaltene Menge $Mg_2P_2O_7$ = 0,3844 gr.
P_2O_5 = 41,99 %

III. Gesamt-Mangan-Bestimmung:

Verbrauchte Menge $\frac{n}{10}KMnO_4$ = 114,6 cm^3
Gesamt-Mn = 41,82 % MnO.

Diese Werte stimmen mit der Zusammensetzung des neutralen Manganiorthophosphates gut überein, wie der folgende Vergleich zeigt:

Gefunden:	Berechnet für $MnPO_4.H_2O$:
disponibler Sauerstoff: 4,72 %	disponibler Sauerstoff: 4,76 %
Gesamt-Mangan: 41,82 % MnO	Gesamt-Mangan: 42,26 % MnO
Phosphorsäure: 41,99 % P_2O_5	Phosphorsäure: 42,26 % P_2O_5

Der gefundene Gesamt-Mangan-Gehalt ist zwar um 0,44 % zu niedrig, doch dürfte dies einerseits auf die bei der Analyse unvermeidlichen Verluste, andererseits auf die der Volhard'schen Methode anhaftenden Mängel zurückzuführen sein.

Nach dem Ergebnis der Analyse konnte somit kein Zweifel mehr darüber herrschen, daß der bei der Oxydation des Manganphosphates erhaltene Niederschlag aus neutralem Manganiorthophosphat $MnPO_4.H_2O$ bestand. Da dieses aus der zuerst erhaltenen violetten Lösung offenbar durch H_2O-Aufnahme entstanden ist, so scheint die Lösung ein Manganiphosphat von geringerem Wassergehalt zu enthalten. Die Identität dieses Körpers mußte jedoch zweifelhaft bleiben, da es nicht gelang, ihn zu isolieren. Wahrscheinlich handelt es sich jedoch hierbei um das saure Manganipyrophosphat, $MnHP_2O_7$,[1]) dessen Darstellungsweise die größte Ähnlichkeit mit der elektrolytischen Methode zur Herstellung der violetten Mangani-Lösung besitzt.

[1]) Christensen, J. pr. Ch. 28, 15 (2).

Einfluß der Temperatur.

Die seither unternommenen Versuche hatten gezeigt, daß bei der Anwendung syrupförmiger H_3PO_4 (1,7) bei 55° zwar eine weitgehende Oxydation des Manganophosphates zu erreichen war. Allein die Ausscheidung des Manganiorthophosphates ließ sich in keinem Falle vollständig vermeiden. Es lag deshalb nahe, den Grund hierfür in der seither angewandten eventuell ungeeigneten Temperatur anzunehmen. Diese Vermutung gewann durch folgenden Versuch an Wahrscheinlichkeit.

In einem Reagensrohr wurde eine Lösung von $MnSO_4.4H_2O$ in H_3PO_4 von 55 % mit etwas $Pb(SO_4)_2$ versetzt. Sofort trat die intensive Farbe des violetten Manganiphosphates auf, ohne daß auch Orthophosphat gebildet wurde. Als jedoch die Flüssigkeit erhitzt wurde, ging die violette Farbe unter Entfärbung zum größten Teil in das unlösliche Orthophosphat über. Es war deshalb anzunehmen, daß bei den bisherigen Versuchen die Ausscheidung des Niederschlages und damit die Entstehung des Anodendiaphragmas durch die zu hohe Temperatur des Elektrolyten begünstigt wurde. Um diese Störung bei der Oxydation zu vermeiden, oder wenigstens ihr Auftreten zu verzögern, wurde die Temperatur bei den nächstfolgenden Versuchen erniedrigt.

Da sich höchstkonzentrierte Phosphorsäure (85 %) als besonders geeignet erwiesen hatte bei der Oxydation des Manganophosphates bei höherer Temperatur, so wurde zunächst diese Säurekonzentration beibehalten. Die Versuchstemperatur wurde auf 12° gehalten, indem das Elektrolysiergefäß in einen von kaltem Wasser dauernd durchströmten Trog eingestellt wurde. Da bei der niedrigen Temperatur die Löslichkeit des Manganophosphates in H_3PO_4 (85 %) bedeutend geringer ist, als bei der früher angewandten Temperatur (55°) wurden in 300 cm^3 der Säure nur 3 gr $MnSO_4.4H_2O$ gelöst, statt 70 gr $MnSO_4.4H_2O$ bei 55°. Die Stromdichte betrug 0,11 Amp./100 cm^2 (i = 0,2 Amp.). Als Anode diente ein Platindrahtnetz. Der Versuch zeigte jedoch, daß die syrupförmige Phosphorsäure unter diesen Bedingungen sehr ungeeignet ist. Die erzielte Stromausbeute betrug nämlich nur 0,5 %. Offenbar ist bei der niedrigen Temperatur und hohen H_3PO_4-Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit des Oxydationsprozesses sehr gering, daher ist ein Potential zur Oxydation des Mangans erforderlich, welches das zur Entwicklung gasförmigen Sauerstoffes nötige Potential beträchtlich übertrifft. Der Strom wird infolgedessen fast

ausschließlich zur Entwicklung von Sauerstoffgas verbraucht, während nur ein verschwindend kleiner Teil der Oxydation des Mangans dient. Sehr störend machte sich auch die zähe Konsistenz der Phosphorsäure bemerkbar, indem sie die Bewegung des Elektrolyten und infolgedessen die Erneuerung desselben in unmittelbarer Nähe der Anode bedeutend erschwerte. Die zähe Beschaffenheit der Flüssigkeit bedingte ferner ein starkes Schäumen der Lösung, wobei ein Übersteigen in die Eudiometerröhre nicht vermieden werden konnte.

Da bei dem Probeversuch (S. 62) die durch rein chemische Oxydation von Manganophosphat durch $Pb(SO_4)_2$ entstandene Mangani-Lösung bei tiefer Temperatur beständig schien, trotzdem die angewandte Phosphorsäure nur 55 %ig war, so schien es nicht ausgeschlossen, daß auch bei der elektrolytischen Oxydation in 55 %iger H_3PO_4 bei tiefer Temperatur nur das lösliche violette Manganiphosphat entstehen würde, ohne daß die Bildung von Manganiorthophosphat erfolgte. Daher wurde nun ein Elektrolyt aus H_3PO_4 (55 %), welcher durch Auflösen von 10 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm^3 dieser Säure bei 20° hergestellt wurde, anodisch zu oxydieren versucht. Als Anode kam ein Platinblech (Oberfläche = 45 cm^2) zur Verwendung.

D_{100}	i	Anodenpotential	Stromausbeute	t = 20°
Amp.	Amp.	Volt	%	
2,0	0,9	—2,26	4,5	
		—2,29	2,6	
0,44	0,2	—2,24	17,0	
		—2,25	16,8	
0,22	0,1	—2,22	20,7	
		—2,23	20,2	
5,0	2,25	—2,42	3,6	

Die Messungen wurden in obiger Reihenfolge ohne Erneuerung des Elektrolyten beim Wechsel der Stromdichte nach kurzer Unterbrechung zur Messung des Lösungspotentials hintereinander vorgenommen.

Die Lösung färbte sich im Laufe der Elektrolyse intensiv violett und schied erst nach mehrstündigem Stehen Orthophosphat aus. Auf der Anode hatte sich jedoch schon während des Versuchs ein Diaphragma gebildet.

Dieser Versuch wurde ergänzt durch einen anderen unter genau denselben Bedingungen, wobei sich folgende Werte ergaben:

D_{100}	i	Stromausbeute %
0,11	0,2	100,0
		"
0,25	0,45	18,2
		18,1
0,5	0,9	9,2
		9,0
0,11	0,2	38,2
		37,9

Auch hier war erst mehrere Stunden nach Unterbrechung des Versuchs ein Niederschlag zu beobachten. Ein Anodendiaphragma konnte jedoch auch diesmal nachgewiesen werden.

Auffallend war bei diesen beiden Versuchen der günstige Einfluß der niederen Stromdichte auf die Stromausbeute. Diese Erscheinung wurde bereits S. 56 eingehend behandelt. Daher möge an dieser Stelle der Hinweis darauf genügen.

Vergleicht man die Ergebnisse dieser beiden Versuche mit den bei Anwendung der syrupförmigen H_3PO_4 erhaltenen Werten, so ist zunächst zu bemerken, daß dort nur eine minimale Ausbeute zu erzielen war, während hier bei derselben Stromdichte (D_{100} = 0,1 Amp.) anfangs eine quantitative Oxydation stattfand. Diese Erscheinung ist wohl so zu erklären, daß einerseits in der 85 %igen Säure eine kleinere Konzentration an $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen als in der 55 %igen H_3PO_4 bestand, welche durch die geringere Löslichkeit des Manganophosphates bedingt wurde, und daß andererseits der elektrische Widerstand der verdünnteren Säure beträchtlich niedriger ist und infolgedessen ein weit geringeres Potential zur Aufrechterhaltung derselben Stromstärke (i = 0,2 Amp.) erforderte. Dieses Potential war nicht hoch genug, um gasförmigen Sauerstoff zu entwickeln, genügte aber zur Oxydation der $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen. Allerdings war bei beiden in Vergleich gezogenen Versuchen eine geringe Temperaturdifferenz vorhanden, denn bei H_3PO_4 (85 %) betrug die Temperatur 12°, bei H_3PO_4 von 55 % jedoch 20°. Allein auch wenn der aus 55 %iger H_3PO_4 bereitete Elektrolyt bei 12° oxydiert wird, ist ebenfalls anfangs eine quantitative Ausbeute zu konstatieren, wie durch den folgenden Versuch bewiesen wurde. Um auch den Konzentrationsunterschied des Mangans zu beseitigen, wurden hierbei analog der Elektrolyse in H_3PO_4 von

85 % nur 3 gr $MnSO_4 4H_2O$ in 300 cm^3 55 %iger H_3PO_4 gelöst. Die sonstigen Bedingungen blieben dieselben.

$i = 0{,}2$ Amp.
$D_{100} = 0{,}11$ Amp.
$t = 12^0$

Zeit	Stromausbeute %	Oxyd.-Potent. der Lösung Volt	Oxydationswert[1]) d. Elektrolyten.	
8^{45}	100	—1.02		
9^{36}	73	—1,255	0,30	
10^{26}	52,7	—1,275	0,45	
11^{17}	42,9	—1,295	0,55	
1^{07}	27,3	—1,315	0,65	Die Lösung trübt sich allmählich infolge der Bildung einer geringen Menge Orthophosphat.
2^{00}	21,2	—1,325	0,75	
2^{30}	—	—1,336	—	
4^{00}	4,8	—1,346	0,90	
4^{30}	0,0	—1,365	0,90	

Die Analyse der erhaltenen Lösung hatte folgendes Ergebnis:

Gesamt-Mangangehalt des Elektrolyten nach dem Versuch:

5 cm^3 = 7,45 cm^3 $\frac{n}{10}KMnO_4$ (1 cm^3 $\frac{n}{10}KMnO_4$ = 0,0045 gr $MnPO_4$)

= 0,03353 gr $MnPO_4$

Oxydationswert:

5 cm^3 = 2,25 cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$ (1 cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$ = 0,015 gr $MnPO_4$)

5 cm^3 Lösung = 0,03375 gr $MnPO_4$

Nach dieser Analyse war anzunehmen, daß das Mangan vollkommen in die dreiwertige Stufe übergegangen war. Eine weitere Oxydation zum vierwertigen Mangan trat also merkwürdiger Weise nicht ein, wie man nach dem Verlauf der Oxydation des Mangans in schwefelsaurer Lösung erwarten sollte. Dieses Verhalten wird an anderer Stelle (S. 67) noch eingehender besprochen werden.

Das Mangan war jedoch nicht ausschließlich in Form des penséefarbigen löslichen Manganiphosphates vorhanden, denn der Elektrolyt hatte sich während des Versuchs etwas getrübt infolge der Bildung einer allerdings geringen Menge von Mangani-Ortho-

[1]) Unter Oxydationswert ist die Anzahl cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$ zu verstehen, welche 2 cm^3 des Elektrolyten zu oxydieren vermögen.

phosphat. Wenige Stunden nach Beendigung der Oxydation war sogar der größte Teil des Mangans unter Entfärbung der Flüssigkeit ausgefallen.

In allen Fällen also, wo eine verdünnte Phosphorsäure zur Herstellung des Elektrolyten diente, war die gebildete Manganilösung unbeständig, indem sie mehr oder weniger rasch, je nach der Temperatur, in das Orthophosphat überging. Bei niedriger Temperatur ließ sich zwar die Bildung des Niederschlags verzögern, jedoch niemals ganz vermeiden. Es schien daher geboten, nun doch wieder auf die höchstkonzentrierte Phosphorsäure (85 %) zurückzukommen, welche sich früher, bei der Untersuchung des Einflusses der H_3PO_4-Konzentration am geeignetsten erwiesen hatte. Bei niederer Temperatur war diese Säure als Elektrolyt zwar nicht verwendbar, wie der Versuch S. 58 bewies, und zwar wegen ihrer zähen Konsistenz und ihres hohen Widerstandes. Es war jedoch zu erwarten, daß bei Erhöhung der Temperatur diese Nachteile zum Teil aufgehoben werden könnten, indem die Säure dünnflüssiger und ihre Leitfähigkeit höher würde.

Es wurde daher versucht, eine Lösung von 3 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm^3 syrupförmiger H_3PO_4 (85 %) an einer Pt-Drahtnetzanode zu oxydieren. Die Stromdichte betrug hierbei 0,11 Amp./100 cm^2 (i = 0,2 Amp.). Die Temperatur wurde zunächst durch Wasserkühlung auf 10° gehalten, hierauf durch Einstellen der Elektrolysierzelle in ein Wasserbad auf 35° erhöht. Nachdem die Stromausbeute und das Potential der Lösung festgestellt waren, wurde die Temperatur stufenweise weiter auf 50°, dann auf 65° gesteigert.

Zeit	Temp.	Stromausbeute %	Oxydationspotential der Lösung Volt
10^{10}	10°		
11^{00}		0,4	—1,09
		Unterbrechung.	
11^{10}	35°		
12^{00}		51,0	—1,21
		Unterbrechung.	
12^{20}	50°		
1^{11}		63,2	—1,23
		Unterbrechung.	
1^{34}	65°		
2^{25}		69,4	—1,29
2^{36}		33,3	—1,32

Der Oxydationswert betrug am Schluß des Versuches 0,85 cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$ für 2 cm^3 der Lösung.

Am folgenden Tage wurde die Oxydation bei 65° fortgesetzt, bis die Stromausbeute auf Null gesunken war. Der Elektrolyt hatte sich über Nacht nicht verändert.

Fortsetzung des Versuches:

Zeit	Stromausbeute %	Potential der Lösung Volt	Oxydationswert für 2 cm^3 Lösung in cm^3 $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$	
9^{20}		—1,32	0,85	$t = 65^0$
10^{13}	7,9	—1,34		
11^{03}	3,9	—1,36	0,9	
11^{53}	1,5	—1,37		
12^{30}	0,0	—1,38	0,9	

Gesamt-Mangangehalt:

5 cm^3 Lösung = 7,45 cm^3 $\frac{n}{10}KMnO_4$
= 0,0335 gr $MnPO_4$

Oxydationswert des Elektrolyten:

5 cm^3 Lösung = 2,25 cm^3 $\frac{n}{10}KMnO_4$
= 0,0337 gr $MnPO_4$

Oxydationswert = 100,7 % des Gesamtmangans.

Die Oxydation des Mangans war also quantitativ bis zur dreiwertigen Stufe gegangen.

Unter den Bedingungen des Versuches hatte sich weder ein Niederschlag von Orthophosphat im Elektrolyten noch ein wahrnehmbares Diaphragma auf der Anode gebildet. Hiermit waren die günstigsten Bedingungen für die Oxydation des Manganphosphates festgestellt. Diese bestanden demnach in der Verwendung höchstkonzentrierter Phosphorsäure bei einer Temperatur von 60—70°.

Es bleibt nun noch die Frage offen: Weshalb gelingt es nicht, das Mangan über die dreiwertige Stufe hinaus zu oxydieren? Die Annahme, daß das Oxydationspotential des vierwertigen Manganphosphates zu hoch liegt, um von dem Potential der Anode erreicht zu werden, hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich, da das Potential der Manganiphosphatlösung nur —1,38 Volt beträgt, gegenüber dem Oxydationspotential des Manganisulfates = —1,566 Volt. Es ist daher nicht einzusehen, weshalb im Gegensatz hierzu das Potential des Mangandisulfates positiver sein sollte, als das

Potential des vierwertigen Manganphosphates. Vielmehr scheint gerade das positivere Potential des Manganiphosphates darauf hinzuweisen, daß die Mangani-Ionen durch Übertritt in ein komplexes Ion an der Weiteroxydation verhindert werden. Denn durch diesen Vorgang wird natürlich die Anzahl der Mangani-Ionen geringer und in Übereinstimmung mit der durch die Nernst-Peters'sche Formel $-\pi = \pi_0 + \frac{0{,}0002\ T}{n} \log \frac{Mn^{\cdot\cdot\cdot}}{Mn^{\cdot\cdot}}$ ausgedrückten Beziehung das Potential der Manganiphosphatlösung positiver.

Diese Auffassung gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß die Neigung, Komplexe zu bilden, bei der Phosphorsäure stark ausgeprägt ist.

Einfluß der Konzentration des Mangans.

Während sich bei der letzten Elektrolyse die Oxydation des Manganphosphates ohne Bildung von Orthophosphat erreichen ließ, fand bei einem früheren Versuch (S. 58), welcher ebenfalls in H_3PO_4 (1,7) bei 55° vorgenommen worden war, eine Ausscheidung von Manganiorthophosphat statt. Der Unterschied zwischen beiden Versuchen bestand darin, daß im ersten Fall nur 3 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm^3 H_3PO_4 (1,7) gelöst waren, im zweiten Falle dagegen 15 gr. Bedenkt man, daß das Mangansulfat vier Moleküle Kristallwasser enthält, welche beim Auflösen des Salzes in der Phosphorsäure frei werden, und daß ferner von je einem Molekül Manganophosphat bei seiner Oxydation ein Molekül H_3PO_4 verbraucht wird, so darf man wohl annehmen, daß das verschiedene Verhalten in den beiden Fällen durch die unterschiedlichen Mengen des aufgelösten Mangansulfates hervorgerufen wurde.

Es sollte nun untersucht werden, wie weit sich die Menge des gelösten $MnSO_4.4H_2O$ erhöhen läßt, ohne daß ein Niederschlag gebildet wird. Zu diesem Zwecke wurde die Menge des gelösten Mangansulfates zunächst auf 6,7 gr in 200 cm^3 H_3PO_4 erhöht. Die Oxydation des Elektrolyten nahm folgenden Verlauf:

D_{100} = 0,5 Amp. Kathodenflüssigkeit: H_3PO_4 (1,7)
i = 0,9 Amp. Anode: Pt-Netzelektrode (180 cm^2)
t = 65 –70°.

Zeit	Anodenpotential Volt	Oxydationspotential des Elektrolyten Volt	Stromausbeute %
2^{15}	—1,545		100,0
20	—1,615	—1,177	„
30	—1,665	—1,237	„
40	—1,945	—1,237	„
45	—2,32	Beginn der O_2-Entwicklung	
50	—2,41	—1,257	72,6
3^{00}	—2,42	—1,277	43,8
10	„	—1,287	4,5
20	—2,43	—1,29	
30	„	—1,317	0,0

Gesamt-Mangangehalt:

5 cm³ Lösung = 26,95 cm³ $\frac{n}{10}KMnO_4$

= 0,1213 gr $MnPO_4$

Oxydationswert des Elektrolyten nach dem Versuch:

5 cm³ Lösung = 8,1 cm³ $\frac{n}{10}(CO_2H)_2$

= 0,1215 gr $MnPO_4$

Oxydationswert = 100,1 % $MnPO_4$

Das Mangan war demnach quantitativ bis zur dreiwertigen Stufe oxydiert.

Der Elektrolyt blieb vollkommen klar, auch nach tagelangem Stehen war keine Ausscheidung von Manganiorthophosphat zu beobachten.

Die Menge des im Elektrolyten gelösten Mangans wurde nun noch weiter erhöht und ein analoger Versuch mit 10 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 200 cm³ H_3PO_4 (1,7) ausgeführt. Die sonstigen Bedingungen waren genau dieselben wie vorher.

Zeit	Anodenpotential Volt	Oxydat.-Potent. der Lösung Volt	Stromausbeute %	
				$t = 65-70^0$
11^{40}	—1,898		100	
^{45}	—1,947	—1,195	98,5	
12^{15}	—2,254	—1,234	90,2	
^{30}	—2,373	—1,244	26,6	
^{40}	—2,413	„	9,8	
1^{00}	—*)	„	—	
^{20}		—1,254	0,0	

*) Potentiale nicht mehr meßbar, da sie zu hoch waren, um mit dem vorhandenen Apparat kompensiert werden zu können.

Gesamt-Mangangehalt des Elektrolyten nach dem Versuch:

$$2\ cm^3 = 16{,}4\ cm^3\ \tfrac{n}{10}KMnO_4$$
$$= 0{,}0738\ gr\ MnPO_4$$
$$5\ cm^3 = 0{,}1845\ gr\ MnPO_4$$

Oxydationswert:

$$5\ cm^3 = 12{,}35\ cm^3\ \tfrac{n}{10}(CO_2H)_2$$
$$= 0{,}1852\ gr\ MnPO_4$$

Demnach war das Mangan quantitativ zu Manganisalz oxydiert, Die Lösung blieb zwar während des Versuches klar, schied jedoch beim Stehen über Nacht etwas Orthophosphat aus. Auch hatte sich auf der Anode ein Diaphragma gebildet. Die geringe Konzentrationsverminderung der Phosphorsäure, welche durch die Auflösung einer nur um 3,3 gr größeren Menge $MnSO_4.4H_2O$ im Elektrolyten hervorgerufen wurde, genügte also, um die Lösung im Vergleich zu dem vorletzten Versuch viel unbeständiger werden zu lassen.

Die Arbeitspotentiale der Anode stiegen im Anfang bei beiden Elektrolysen, so lange die Stromausbeute auf 100 % blieb, nur langsam an. Sobald jedoch an der Anode gasförmiger Sauerstoff auftrat, schnellte das Anodenpotential in beiden Fällen rapid in die Höhe, um dann gegen Beendigung der Oxydation wieder langsamer anzusteigen und schließlich fast konstant zu bleiben.

Das rasche Ansteigen der Anodenpotentiale wird wohl einerseits durch die beginnende Sauerstoffentwicklung, andererseits aber auch durch die Entstehung eines Diaphragmas auf der Elektrode zu erklären sein. Sehr wahrscheinlich ist neben der Verarmung des Elektrolyten an $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen hauptsächlich die Diaphragmen-

bildung die Ursache für die beginnende Sauerstoffentwicklung. Wenn bei dem ersten Versuch ein Niederschlag auf der Elektrode auch nicht sichtbar war, so ist deshalb das Vorhandensein einer solchen Schicht nicht ausgeschlossen. Denn bei der großen Dichtigkeit eines Orthophosphatdiaphragmas genügt schon ein äußerst dünner Niederschlag, um ganz beträchtliche Wirkungen hervorzurufen.

Da nun die Diaphragmenbildung schon durch eine geringfügige Konzentrationsverminderung der H_3PO_4 gefördert wird, so ist leicht einzusehen, daß bei dem zweiten Versuch, wobei der Elektrolyt durch die größere Menge des Mangansulfat-Kristallwassers eine, wenn auch geringe H_3PO_4-Konzentrationsverminderung erlitten hatte, das Anodendiaphragma früher und dichter ausgebildet werden konnte. So ist es zu erklären, daß bei dem zweiten Versuch die Anodenpotentiale negativer waren, daß die Stromausbeuten früher abfielen und gleichzeitig damit der rasche Anstieg der Anodenpotentiale sich früher einstellte als bei dem ersten Versuch.

Während die Arbeitspotentiale bei der geringen $Mn^{\cdot\cdot}$-Konzentration niedriger waren, wiesen umgekehrt die Anodenpotentiale der Lösung einen höheren Wert auf. Diese Erscheinung ist ebenfalls auf eine Ausscheidung von Manganiorthophosphat zurückzuführen. Die Nebenelektrode müßte sich demnach mit einer Schicht von Manganiphosphat überzogen haben, welche den Elektrolyten an der Berührung mit der Elektrode behinderte. Daß in der Tat eine Beeinflussung der Nebenelektrode, welche zur Messung des Lösungspotentials diente, stattgefunden hatte, wurde dadurch bewiesen, daß der Elektrolyt nach dem ersten Versuch gegenüber einer blanken Pt-Elektrode ein Potential von —1,339 Volt zeigte, während das Potential der gebrauchten Nebenelektrode derselben Lösung gegenüber nur —1,317 Volt betrug. Analog der bei der Oxydation des Mangansulfates an Pb-Elektroden gegebenen Erklärung für die Beeinflussung des Potentials durch das $PbSO_4$-Diaphragma kann man sich vorstellen, daß die Manganiphosphatlösung durch das Diaphragma an der Diffusion zu der Nebenelektrode gehindert wird. Je dichter nun das Diaphragma wird, umso stärker muß auch das Oxydationspotential des Elektrolyten herabgedrückt werden. So kommt es, daß bei der zweiten Elektrolyse, wo infolge der geringen H_3PO_4-Konzentration eine größere Ausscheidung des Manganiorthophosphates stattfand, die Lösungspotentiale positivere Werte aufwiesen als bei der ersten Oxydation.

Bei der Leichtigkeit, mit der sich das komplexe Manganiphosphat in das Orthophosphat umsetzt, war zu erwarten, daß auch ein Elektrolyt, welcher aus wasserfreiem $MnSO_4$ hergestellt wurde, keinen nennenswerten Vorteil bei der Oxydation bieten würde.

Ein Versuch, bei welchem 15 gr Manganosulfat, welches vorher durch schwaches Glühen entwässert worden war, in 200 cm^3 H_3PO_4 (1,7) oxydiert wurde, bestätigte dies.

$D_{100} = 0{,}5$ Amp. $\quad i = 0{,}9$ Amp.

$t = 65—70^0$

Zeit	Anodenpotential Volt	Lösungspotential Volt	Stromausbeute %
12^{00}	—2,27		
10	—2,29	—1,165	72,9
20	—2,31	—1,195	69,1
30	—	—	—
40	—2,37	—1,205	46,4
1^{00}	—2,45	—1,215	16,9
20	—2,46	—1,22	

Wegen der zähen Beschaffenheit der Lösung schäumte diese sehr stark und machte dadurch eine Fortsetzung des Versuches unmöglich. Die Anode hatte nach der Unterbrechung der Elektrolyse eine trübe Oberfläche und entwickelte bei mäßigem Erwärmen mit Oxalsäure-Lösung Kohlendioxyd, ein Beweis, daß sich auch bei diesem Versuch Manganiorthophosphat auf der Elektrode niedergeschlagen hatte.

Das Anodenpotential war schon zu Beginn der Elektrolyse sehr hoch, wahrscheinlich infolge des hohen Widerstands des Elektrolyten. Da das Potential 2,0 Volt weit überstieg, mußte die Oxydation des Mangans von sehr starker Sauerstoffentwicklung begleitet sein.

Einfluß der Anwesenheit von Schwefelsäure im Elektrolyten.

Bei den seither unternommenen Versuchen wurde stets der Elektrolyt durch Auflösen von Mangansulfat in Phosphorsäure hergestellt. Dies geschah unter der Voraussetzung, daß die Schwefelsäure keinesfalls einen ungünstigen Einfluß auf die Oxydation des Manganphosphates ausüben würde, denn es war anzunehmen, daß die Schwefelsäure, welche ja noch stärker wasserentziehend wirkt

als Phosphorsäure, die Ausscheidung von Manganiorthophosphat eher verzögern, als beschleunigen würde. Es schien jedoch wünschenswert, festzustellen, ob die Anwesenheit von H_2SO_4 den Oxydationsvorgang in irgend einer Art beeinflußte. Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben indessen, daß eine Förderung des Oxydationsprozesses in keiner Weise eintritt, allerdings auch keine nachteilige Beeinflussung.

Es wurden zunächst drei ganz analoge Versuche ausgeführt, bei welchen je 5 gr Manganophosphat $Mn_3(PO_4)_2$ angewandt wurden. Diese wurden im ersten Falle in 200 cm^3 55 %iger H_3PO_4, in den beiden anderen Fällen in 200 cm^3 eines Gemisches von H_3PO_4 (55 %) und H_2SO_4 (55 %) im Verhältnis 3 : 1 und 1 : 3 gelöst. Die bei der Oxydation dieser Elektrolyten bei 55° erhaltenen Stromausbeuten waren die folgenden:

Elektrolysendauer Minuten.	Stromausbeute bei der Oxydation von 5 gr $Mn_3(PO_4)_2$ in		
	200 cm^3 H_3PO_4 — „ H_2SO_4	150 cm^3 H_3PO_4 50 „ H_2SO_4	50 cm^3 H_3PO_4 150 „ H_2SO_4
10	4,6 %	6,2 %	6,0 %
20	2,0	2,5	5,3
30	1,3	2,3	3,4
40	0,9	1,9	1,3
50	0,7	—	1,0
60	0,7	1,6	0,9

Die Anode überzog sich bei allen angewandten Mischungsverhältnissen von $H_3PO_4 : H_2SO_4$ mit einer Schicht von Manganiorthophosphat.

Wenn nun auch der Schwefelsäurezusatz die Diaphragmenbildung nicht verhindern konnte, und auch auf die Stromausbeute ohne nennenswerten Einfluß blieb, so war es nicht ausgeschlossen, daß sich dadurch die Oxydation über die dreiwertige Stufe hinaus durchführen ließe. Denn wie bereits festgestellt wurde, ist das Potential einer Manganiphosphatlösung nicht unbeträchtlich positiver als das Potential einer Manganisulfatlösung. Das in schwefelsaurer Lösung sich bildende Mangandisulfat könnte nun vielleicht als Sauerstoffüberträger auf das Manganiphosphat einwirken. Auf diese Weise wäre unter Umständen zu erreichen, daß die Oxydation des Manganphosphates über die dreiwertige Stufe hinaus statt-

fände. Von diesem Gedanken ausgehend wurde nachstehender Versuch unternommen.

In einem vollständig zu Mangani-Salz oxydierten Elektrolyten von 3 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 300 cm^3 H_3PO_4 (85 %) wurde die Phosphorsäure teilweise durch H_2SO_4 derselben Konzentration ersetzt und durch Messung der Stromausbeute beobachtet, ob eine weitere Oxydation erfolgte. Zuerst wurden 75 cm^3 des Elektrolyten durch Schwefelsäure (85 %) ersetzt, wodurch ein Verhältnis der H_3PO_4 : H_2SO_4 = 3 : 1 sich ergab. Hierauf wurde in analoger Weise das Verhältnis H_3PO_4 : H_2SO_4 auf 1 : 1 und zuletzt auf 1 : 3 gebracht. In keinem dieser Fälle trat jedoch eine weitere Oxydation des Mangans über die dreiwertige Stufe hinaus ein, wie durch das Verbleiben der Stromausbeute auf 0 % erwiesen wurde. Dagegen bewirkte die Anwesenheit der Schwefelsäure eine starke Steigerung des Oxydationspotentials der Manganiphosphatlösung.

Es betrug bei

H_3PO_4 : H_2SO_4	Oxydationspotential
	Volt
1 : 0	—1,245
3 : 1	—1,41
1 : 1	—1,54
1 : 3	—1,56

Diese Erscheinung beweist, daß durch die Schwefelsäure eine größere Menge von Mangani-Ionen erzeugt wurde, als sie in der ursprünglichen Manganiphosphat-Lösung vorhanden war. Es wurde bereits früher auf die große Wahrscheinlichkeit hingewiesen, daß das Mangani-Ion in der phosphorsauren Lösung in ein komplexes Ion übergetreten ist. Unter Zugrundelegung dieser Auffassung muß man annehmen, daß die Komplexität des Manganiphosphates durch die Schwefelsäure teilweise aufgehoben wird, bei großen Mengen H_2SO_4 sogar so stark, daß das Oxydationspotential der Lösung dem Potential einer reinen Manganisulfat-Lösung gleich wird.

Man hat es also in der Hand, das Oxydationspotential der Manganiphosphat-Lösung innerhalb —1,245 und —1,56 Volt durch Zusatz einer bestimmten Menge Schwefelsäure zu dem Elektrolyten beliebig zu variieren. Vielleicht ließe sich hiervon bei der Oxydation organischer Substanzen Gebrauch machen.

Gleichgewichtspotentiale von Mangano- und Manganiphosphathaltigen Lösungen bei verschiedenen Mischungsverhältnissen der beiden verschiedenartigen Mangansalz-Lösungen.

Nachdem die chemischen und elektrochemischen Vorgänge bei der anodischen Oxydation des Manganphosphates hinreichend geklärt schienen, war es von Interesse festzustellen, ob, wie in schwefelsaurer Lösung, auch die Potentiale der Mischungen von $Mn^{\cdot\cdot}$- und $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen in phosphorsaurer Lösung der Nernst-Peters'schen Formel

$$-\pi = \pi_0 + \frac{0{,}0002 \cdot T}{n} \log \frac{Mn^{\cdot\cdot\cdot}}{Mn^{\cdot\cdot}}$$

genügen.

Zu diesem Zweck wurde ein Elektrolyt von 6,7 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 200 cm^3 H_3PO_4 (1,7) oxydiert und eine analoge Lösung von Manganophosphat durch Auflösen von 6,7 gr $MnSO_4.4H_2O$ in 200 cm^3 H_3PO_4 (1,7) hergestellt, Beide Flüssigkeiten wurden in verschiedenen Verhältnissen miteinander vermischt und von jeder dieser Mischung das Potential bestimmt. Dieses stellte sich im Gegensatz zu einem Manganisulfatpotential bei der Messung sofort ein.

Die erhaltenen Potentialwerte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

$Mn^{\cdot\cdot}$-Lösung cm^3	$Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Lösung cm^3	Oxydationspotential (Volt)			Potential einer entsprechenden schwefelsauren Lösung in Volt
		Versuchsreihe I.	Versuchsreihe II.	Mittelwert	
90	10	—1,172	—1,174	—1,173	
80	20	—1,192	—1,189	—1,1905	—1,4675
70	30	—1,204	—1,206	—1,205	
60	40	—1,217	—1,216	—1,2165	—1,5005
50	50	—1,225	—1,224	—1,2245	
40	60	—1,232	—1,244	—1.233	—1,519
30	70	—1,242	—1,245	—1,2435	
20	80	—1,258	—1,259	—1,2585	—1,534
10	90	—1,274	—1,273	—1,2735	
—	100	—1,300	—1,300	—1,300	—1,5567

Zeichnet man diese Werte in ein Koordinatensystem ein mit der Konzentration an Manganisalz als Abscisse und dem Oxydationspotential als Ordinate, so erhält man eine logarithmische Kurve (Fig. 2) in Übereinstimmung mit der in der Nernst-Peters'schen Formel ausgedrückten Beziehung.

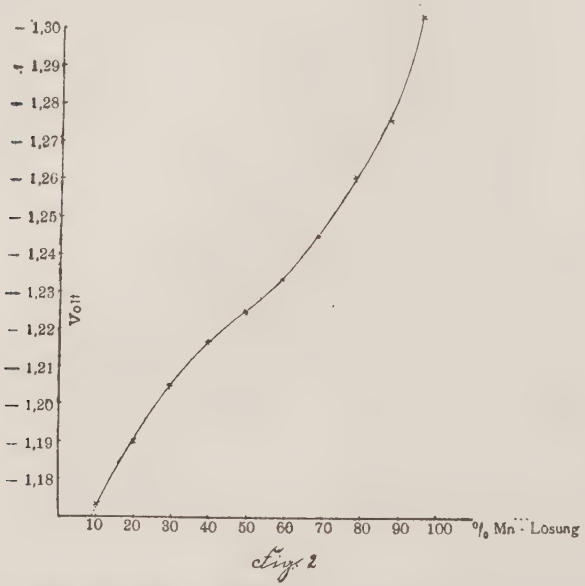

Fig. 2

Die Potentialkurve verläuft analog der Kurve, welche für die Potentiale der Mischungen von Mangano- und Mangani-Sulfat erhalten wurde. Jedoch sind die Potentiale der phosphorsauren Lösungen im Vergleich zu den entsprechenden Werten der Sulfatlösungen um 0,257 bis 0,286 Volt positiver. Daher müssen in der Phosphat-Lösung die Mangani-Ionen in sehr viel geringerer Konzentration vorhanden sein, die Manganiphosphatlösung muß also schwächer dissoziiert sein als die Manganisulfatlösung. Durch die Komplexbildung, welcher das Mangani-Ion in der Phosphorsäurelösung unterworfen ist, sind diese Erscheinungen ohne weiteres erklärlich.

Oxydation von Manganperchlorat in überchlorsaurer Lösung.

Nachdem das Mangano-Ion in der Lösung einer zwei- und dreibasischen Säure oxydiert worden war, war es von Interesse, auch in einbasischem Elektrolyten die Oxydation vorzunehmen. Als solcher kam in erster Linie die Überchlorsäure in Betracht, welche wegen ihrer Stärke und Beständigkeit — sie läßt sich nicht mehr weiter oxydieren — besonders geeignet erschien.

Die Herstellung des Elektrolyten erforderte eine Säure von möglichst hohem Gehalt, welche aus der käuflichen Überchlorsäure (20 %, spec. Gew. 1,12) durch Abdestillieren des Wassers gewonnen wurde. Auf diese Weise gelang es, die Säure bis auf 62 % einzudampfen (spec. Gew. 1,55). Von einer weiteren Konzentrierung der Säure wurde wegen der damit verbundenen großen Verluste abgesehen, da von diesem Gehalt ab dicke weiße Überchlorsäure-Dämpfe mit dem Wasser übergingen. Die Konzentration der Säure wurde acidimetrisch mit $\frac{n}{1}$Natronlauge bestimmt.

5 cm^3 $HClO_4$ (spec. Gew. 1,55) = 52,3 cm^3 $\frac{n}{1}NaOH$
= 5,23 gr $HClO_4$

Konzentration der $HClO_4$ = 62,4 % (Gewichts-%).

Als Anodenmaterial konnte nur Platin in Frage kommen, da andere Metalle, auch Blei, in der Überchlorsäure löslich sind.

Einfluß der Stromdichte.

Um die Hydrolyse der Oxydationsprodukte nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde zunächst bei niedriger Temperatur (ca. 23°) gearbeitet. Der Elektrolyt wurde durch Auflösen von 5 gr Mangankarbonat in 200 cm^3 $HClO_4$ (62 %) in der Wärme bereitet. Die so erhaltene Lösung war von hellbrauner Farbe mit einem Stich ins Rötliche. Da das Manganoperchlorat vollkommen farblos ist, so dürfte diese Färbung wohl davon herrühren, daß das Mangankarbonat Anteile von höheren Manganoxyden enthielt. Durch Zusatz eines Reduktionsmittels, z. B. Wasserstoffsuperoxyd ließ sich die Färbung wieder beseitigen. Beim Abkühlen schied sich ein Teil des Manganoperchlorates in feinen schön ausgebildeten Kristallnadeln wieder aus. Es war also die Konzentration an gelöstem Mangansalz eine verhältnismäßig geringe. Unter Wechsel der Stromdichte wurden nun die Stromausbeuten und die Oxydationspotentiale der Lösung gemessen.

Anode: Platin-Blech, Oberfläche 45 cm^2.

Kathode: Platin in $HClO_4$ (20 %).

Potential der Lösung vor der Elektrolyse: —1,43 Volt.

D_{100} Amp.	i Amp.	Oxydationspotential der Lösung Volt	Stromausbeute % t = 23°
0,5	0,225	—1,55	72,1
		—1,57	66,5
1,1	0,5	—1,59	40,0
		—1,59	35,7
2,0	1,35	—1,60	*39,2
		,,	33,3
5,0	2,25	,,	33,6
		,,	*40,3
10,0	4,5	—1,61	31,7
		,,	31,2

Bei * war der Strom von der Messung einige Minuten lang ausgeschaltet, während sonst die Unterbrechung nur von sehr kurzer Dauer war.

Gleich nach Einschaltung des Stromes nahm der Elektrolyt eine rötlich braune Färbung an, die allmählich in ein tiefes Braun überging.

Während die Lösung nach Beendigung der obigen Messungen keinerlei Abscheidung aufwies, war die Anode mit einer dünnen hellbraunen Schicht überzogen, offenbar enstanden durch Hydrolyse des Oxydationsproduktes. Dieses Anodendiaphragma war in Wasser und verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure in der Kälte unlöslich, löste sich jedoch glatt in schwefliger Säure oder saurem Wasserstoffsuperoxyd farblos auf. Diesem Verhalten entsprechend könnte das Anoden-Diaphragma sowohl aus $Mn_2O_3.3H_2O$ als auch aus $MnO_2.xH_2O$ bestehen. Im Hinblick auf seine helle Farbe könnte man vielleicht geneigt sein, den Niederschlag für Manganihydroxyd zu halten, allein es ist nicht einzusehen, warum dieses dann von dem reichlich entstehenden Sauerstoff nicht weiter oxydiert würde. Daher ist es wahrscheinlicher, daß das Anodendiaphragma aus Mangansuperoxydhydrat bestand, dessen helle Farbe wohl auf die geringe Dicke und Porosität des Niederschlages zurückzuführen ist.

Eine ähnliche Erscheinung war bei der Oxydation des Mangans in verdünnter Phosphorsäure beobachtet worden. Während das hierbei entstehende Manganiorthophosphat-Diaphragma die Oxydation des Manganophosphates fast vollkommen verhinderte, ist die Entstehung des Braunsteindiaphragmas in der Überchlorsäurelösung bei weitem nicht von so starkem Einfluß auf die Stromausbeute. Denn die bei verschiedenen Stromdichten erreichbaren Ausbeuten sind bei der Überchlorsäure bedeutend höher als bei der verdünnten Phosphorsäure. Dies ist wohl eine Folge davon, daß das Mangansuperoxyd zu den Leitern erster Klasse gehört, das Manganiorthophosphat dagegen den Strom nicht leitet. Auch kann man annehmen, daß das Braunsteindiaphragma weitporiger ist, als der sehr dichte Überzug von Manganiorthophosphat, welcher sich bei der Oxydation des Manganophosphates bildet. Infolgedessen ist der Stromübergang zur Überchlorsäure-Lösung nur wenig abgeschwächt. Immerhin macht sich jedoch die Wirkung des Mangansuperoxyd-Diaphragmas auf die Stromausbeute noch sehr deutlich geltend, wie in Folgendem des Näheren ausgeführt werden wird.

Parallel mit der Wirkung des Anodendiaphragmas beeinflußt die Konzentration der $Mn^{\cdot\cdot}$- und $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen die Höhe der Stromausbeuten. Wie schon angegeben, ist die Löslichkeit des

Perchlorates in der Überchlorsäure nur klein und es müssen die bei dem Übergang in $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen verbrauchten $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen erst durch Auflösung des Bodenkörpers ersetzt werden, ein Vorgang, der sehr langsam erfolgt. Betrachten wir zunächst die bei D_{100} = 0,5 Amp. festgestellten Werte. Zwischen beiden Messungen wurde der Strom nur auf kurze Zeit, ca. 1 Minute lang unterbrochen, um das Oxydationspotential des Elektrolyten zu bestimmen. Es wird also von dem in der Flüssigkeit vorhandenen, überschüssigen $Mn(Cl\,O_4)_2$ nur wenig sich aufgelöst und die durch Bildung von $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen verbrauchte Menge Manganoperchlorat ersetzt haben. Daher muß das Oxydationspotential einerseits durch die Abnahme der $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen, andererseits durch die Zunahme der $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen stark ansteigen. Dies ist auch, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, der Fall. Während der ersten Messung erhöhte sich das Potential von —1,43 Volt auf —1,55 Volt, während der zweiten Messung von —1,55 Volt auf —1,57 Volt. Gleichzeitig hatte sich aber auch das Mangansuperoxyd-Diaphragma auf der Anode niedergeschlagen und war während dieser Zeit immer dichter geworden. Der während der beiden ersten Messungen beobachtete Abfall der Stromausbeuten von 72 % auf 66,5 % erklärt sich also ohne weiteres durch das Zusammenwirken dieser beiden Faktoren, die Verringerung der $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration und die Entstehung des Braunstein-Diaphragmas.

Die bei den mit * bezeichneten Stellen gemessenen, scheinbar abweichenden Werte sind ebenfalls auf die Abhängigkeit der Stromausbeute von der $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration zurückzuführen. Wie schon erwähnt, war der Strom jedesmal vor diesen Messungen einige Minuten unterbrochen. Die an Manganosalz verarmte Lösung hatte während der Ausschaltung des Stromes Gelegenheit, durch Auflösen des überschüssigen festen Manganoperchlorates ihre Konzentration an $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen wieder zu erhöhen. Daher mußte bei Wiederaufnahme des Versuchs eine höhere Ausbeute konstatiert werden.

Eine sehr merkwürdige Erscheinung ist es, daß die Stromausbeuten nahezu unabhängig von der Stromdichte sind, wodurch sich die Perchlorsäurelösung ganz auffallend von der Phosphorsäurelösung unterscheidet. Die Stromausbeuten sind während der Konstanz des Lösungspotentials fast ganz gleich, erst mit der Erhöhung desselben nehmen sie etwas ab. Von 0,5 Amp. Stromdichte ab bewegen sie sich bis 10 Amp. Stromdichte innerhalb 30 bis 40 %. Während bei der zu Beginn des Versuches hohen

Stromausbeute trotz der niedrigen Stromdichte infolge der Konzentrationsverminderung der Mn^{++}-Ionen und der Diaphragmenbildung eine starke Abnahme der Stromausbeute eintritt, ist die Höhe der Ausbeute bei hoher Stromdichte unabhängig von dem Wert der letzteren. Dieses Verhalten weicht vollständig von dem bei anderen Oxydationsprozessen, die durch Sauerstoffaufnahme bewirkt werden, ab, insofern in der Regel mit zunehmender Stromdichte die Stromausbeute fällt. Denn die höhere Stromdichte bewirkt eine stärkere Konzentrationsverminderung an den zu oxydierenden Ionen in unmittelharer Nähe der Anode. Zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Stromstärke muß also eine größere Sauerstoffmenge in Gasform entweichen, die Ausbeute also herabgedrückt werden. Diese Verhältnisse treten bei der Oxydation des Manganoperchlorates nicht ein.

Dieses eigenartige Verhalten der Stromausbeute bezüglich der Stromdichte läßt sich nur durch die besondere Beschaffenheit des Braunsteinniederschlags auf der Anode erklären. Man muß annehmen, daß dieses Diaphragma auf der Anode nur sehr locker haftet und einzelne Teilchen durch die an der Elektrode stattfindende Gasentwicklung leicht abgesprengt werden können. Nun ist es natürlich, daß eine höhere Stromdichte eine stärkere Gasentwicklung an der Anode verursacht und dadurch einen größeren Teil der Anode von dem Überzug befreit. Auf diese Weise ist mit der Erhöhung der Stromstärke gleichzeitig eine Vergrößerung der wirksamen Oberfläche der Anode verbunden, die tatsächliche Stromdichte wird also wenig geändert Diese Vorstellung gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man sich die sehr schlecht haftenden Mangansuperoxydniederschläge, welche zur elektroanalytischen Bestimmung des Mangans erzeugt werden können, vor Augen hält.

Auch der folgende Versuch zeigte, wie sehr die durch Entstehung des Anodendiaphragmas geschaffenen Verhältnisse die Stromausbeuten beeinflussen. Bei diesem Versuch wurden die Potentiale und die Stromausbeuten bei abwechselnd zu- und abnehmender Stromdichte in nachstehender Reihenfolge gemessen.

D_{100} Amp.	i Amp.	Oxydationspotential der Lösung Volt	Stromausbeute %	t = 20°
0,11	0,2	—1,55	73,8	
0,5	0,9	—1,57	65,3	
„	„	—1,58	51,7	
0,3	0,5	—1,59	46,1	
„	„	—1,60	39,1	
0,11	0,2	„	33,0	
0,5	0,9	„	34,1	
„	„	„	32,9	

Trotz abwechselnder Vergrößerung und Verkleinerung der Stromdichte sanken also die Ausbeuten bis auf 33 % bis 34 %, um zuletzt konstant zu bleiben. Während jedoch bei dem vorletzten Versuch schon nach der zweiten Messung die Konstanz der Ausbeute erreicht wurde, fielen hier die Stromausbeuten viel langsamer auf denselben Betrag. Der Grund hierfür dürfte wohl in den viel niedrigeren Stromdichten des letzten Versuchs zu suchen sein. Denn eine höhere Stromdichte wird eine größere $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen-Konzentration an der Anodenoberfläche zur Folge haben und dadurch die Entstehung des Braunsteindiaphragmas durch hydrolytische Spaltung des Oxydationsproduktes begünstigen. Infolgedessen muß sich bei den höheren Stromdichten der Abfall der Stromausbeute schneller vollziehen als bei den niedrigeren Stromdichten des letzten Versuches.

Einfluß der Temperatur.

Die bisher ausgeführten Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Es sollte daher in dem folgenden Versuch der Einfluß der Temperatur auf den Oxydationsvorgang festgestellt werden, indem die Versuchstemperatur auf 45° erhöht, die übrigen Bedingungen jedoch beibehalten wurden.

Die bei verschiedenen Stromdichten erhaltenen Ausbeuten und Potentiale des Elektrolyten sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Elektrolyt: 5 gr $MnCO_3$ in 200 cm^3 $HClO_4$ (62 %) gelöst.
[Kein ungelöster Überschuß von festem $Mn(ClO_4)_2$].
$t = 45^0$
Anode: Platin-Blech (45 cm^2).

D_{100} Amp.	i Amp.	Oxydationspotential der Lösung Volt	Stromausbeute %
0,5	0,225	—1,67	55,9
		—1,69	43,6
1,1	0,5		36,0
		—1,71	
2,0	0,9	—1,72	33,7
		„	33,8
3,0	1,35	„	34,0
		„	30,3
5,0	2,25	„	30,3
		„	28,7
10,0	4,5	—1,73	31,7
		„	31,5

Die Hydrolyse trat hier, wie dies bei der höheren Temperatur nicht anders zu erwarten war, bedeutend früher und stärker ein als bei den Versuchen bei niedrigerer Temperatur. Man sollte daher annehmen, daß die Stromausbeuten infolge der beschleunigten Diaphragmenbildung, welche durch die stärkere Hydrolyse bedingt wird, geringer seien im Vergleich zu dem analogen Versuch bei 20^0. Dies trifft zwar auch für die beiden ersten Messungen (bei $D_{100} = 0{,}5$ Amp.) zu. Die übrigen Werte zeigen jedoch auffallenderweise denselben konstanten Wert wie bei 20^0. Dieses Verhalten kann indessen durch die oben geschilderte Vorstellung von der Beschaffenheit des Anodendiaphragmas erklärt werden. Es wurde nämlich angenommen, daß die durch die höhere Stromdichte verursachte stärkere Sauerstoffentwicklung an der Anode größere Teilchen des Braunsteinüberzuges losreißt und durch die so bewirkte Vergrößerung der wirksamen Elektrodenoberfläche den größeren Verlust an $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen in unmittelbarer Nähe der Anode ausgleicht. Da nun die anodische Sauerstoffentwicklung von der Temperatur ganz unabhängig ist, so ist es begreiflich, daß die Temperaturerhöhung ohne Einfluß auf den konstanten Wert der Stromausbeute bleibt.

Bemerkenswert ist ferner, daß die Potentiale um ca. 0,12 Volt negativer sind als die entsprechenden Werte, welche bei 20^0 gefunden wurden. Die Erklärung hierfür wird im Anschluß an einen späteren Versuch (S. 89) gegeben werden.

Wie bereits bemerkt, war während der Elektrolyse ein schwarzer, sehr fein verteilter Niederschlag ausgefallen. Um die Identität dieses Körpers festzustellen, wurde er nun qualitativ untersucht. Hierbei wurden folgende Reaktionen beobachtet:

1. Vollkommene Unlöslichkeit in Wasser,
2. ebenso in verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur,
3. Beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure Chlorentwicklung.
4. Löslichkeit in schwefliger Säure oder saurem Wasserstoffsuperoxyd schon in der Kälte zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit.

Nach diesem Verhalten lag zweifellos Manganihydroxyd oder hydratischer Braunstein vor. Eine quantitative Analyse wurde bei einem späteren Versuch (S. 89) vorgenommen.

Die Erhöhung der Versuchstemperatur ist also, wie der Versuch zeigt, von ungünstigem Einfluß auf die Oxydation des Manganperchlorates. Dieses Ergebnis könnte vielleicht den Gedanken aufkommen lassen, die Oxydation unter Kühlung des Elektrolyten, etwa bei 0^0 zu versuchen. Es wurde jedoch festgestellt, daß auch bei dieser Temperatur der Elektrolyt eine hydrolytische Spaltung erfahren würde. Dies geschah auf folgende Weise: Eine eisgekühlte Lösung von Manganoperchlorat in $HCl\,O_4$ (62 %) wurde mit einigen Tropfen kalter Mangandisulfat-Lösung versetzt. Fast augenblicklich trübte sich die Flüssigkeit und schied einen schwarzbraunen, feinen Niederschlag aus. Dementsprechend würde auch bei tiefer Temperatur die elektrolytische Oxydation des Manganperchlorates unter Hydrolyse des Oxydationsproduktes verlaufen.

Es war nun anzunehmen, daß auch eine Erhöhung der Mangankonzentration, wenn man diese auf Kosten der freien Säure durch Auflösen einer größeren Menge Mangankarbonat bewirkt, die Hydrolyse fördert. — Der Verlust des Elektrolyten an freier Säure wird außerdem noch dadurch größer, daß natürlich jedes Molekül $Mn(Cl\,O_4)_2$ bei seiner Oxydation zu $Mn(Cl\,O_4)_3$ ein Molekül $HCl\,O_4$ verbraucht. — Eine Verminderung der Säure-Konzentration durch Auflösen einer größeren Menge Mangankarbonat im Elektrolyten wird sich also in derselben Weise äußern wie eine Erhöhung der Temperatur. Dies wurde durch folgenden Versuch bewiesen.

Elektrolyt: 15 gr $MnCO_3$ (statt wie bisher 5 gr $MnCO_3$) in 200 cm^3 $HCl\,O_4$ (62 %) gelöst.
Temperatur: 22^0
Anode: Platin-Blech (45 cm^2).

D_{100} Amp.	i Amp.	Oxydationspotential des Elektrolyten Volt	Stromausbeute %
0,5	0,225		
		—1,67	53,5
		—1,69	45,7
		—1,71	34,2
		—1,72	28,0
1,1	0,5	„	27,1
		„	27,0
2,0	0,9	„	30,4
		„	30,2
5,0	2,25	„	30,8
10,0	4,5	„	27,5

Die anfangs farblose Lösung wurde zuerst rosa, dann intensiv weinrot, hierauf allmählich tief braun. Sehr bald wurde die Hydrolyse bemerkbar, welche sich durch die starke Trübung der Lösung kundgab.

Die Potentiale und Stromausbeuten zeigen genau das gleiche Verhalten wie bei dem auf S. 83 angeführten Versuch.

Um einen tieferen Einblick in

die elektrochemischen Vorgänge bei der Oxydation des Manganperchlorates

zu gewinnen, wurde nun eine Elektrolyse bis zum Aufhören der Stromausbeute durchgeführt.

Elektrolyt: 15 gr $MnCO_3$, gelöst in 62 %iger $HClO_4$ (200 cm^3) $Mn(ClO_4)_2$ zum größten Teil in ungelöster Form vorhanden.

Anode: Platin-Blech (45 cm^2).

D_{100} = 5,5 Amp.; i = 2,5 Amp.

Temperatur = 20 bis 22°.

Zeit	Oxydationspotential des Elektrolyten Volt	Stromausbeute %
		t = 20—22°
9^{20}		
24	—1,67	54,3
28	—1,69	44,4
32	—1,71	34,2
36	—1,72	28,6
46	,,	23,9
59	—1,73	26,4 [1])
10^{15}	,,	38,4
30	,,	50,7
Fortsetzung des Versuches bei i = 0,9 Amp.[2])		
11^{00}	—1,73	55,2
25	,,	68,7
40	,,	62,6
55	,,	,,
12^{15}	,,	62,8
1^{50}	,,	,,
Unterbrechung bis zum nächsten Tage.		
7^{30}	—1,69	
40	—1,70	50,3
8^{10}	—1,71	67,3
30	,,	66,7
50	,,	,,
9^{10}	,,	,,
40	,,	60,9
10^{10}	,,	62,4
30	,,	,,
50	—1,72	52,9
11^{10}	—1,73	38,0
30	—1,74	27,4
40	,,	23,2
50	,,	18,0
12^{00}	,,	15,9
10	,,	14,7

[1]) Von 10^{00} ab wurde eine Trübung der Lösung beobachtet.

[2]) Die Stromstärke mußte herabgesetzt werden, da der Widerstand des Elektrolyten zu hoch wurde, wahrscheinlich durch Verstopfung der Tonzellenporen mit Manganihydroxyd, bezw. Braunstein.

Zeit	Oxydationspotential des Elektrolyten Volt	Stromausbeute %	
			$t = 20—22^0$
12^{20}	—1,74	12,3	
35	„	11,9	
45	„	11,1	
55	„	9,3	
1^{05}	„	7,2	
15	„	6,0	
35	„	3,9	
55	„	2,6	
2^{05}	„	2,1	
15	„	0,0	

Nach Beendigung des Versuchs enthielt der Elektrolyt einen schwarzen, sehr fein pulverigen Niederschlag, die Lösung selbst war vollkommen farblos. Mangani-Ionen konnten demnach in der Flüssigkeit nicht mehr vorhanden sein. Eine geringe Menge von Mangano-Salz konnte jedoch in der Lösung nachgewiesen werden.

Der Oxydationswert des Elektrolyten (Lösung + suspendierter Niederschlag) betrug für 2 cm^3 26,4 cm^3 $\frac{n}{10}$Oxalsäure bei einem Gesamt-Mangan-Gehalt von 0,1214 gr MnO_2 in 2 cm^3. Daher waren 94,6 % des Gesamt-Mangans zu MnO_2 oxydiert.

Die Stromausbeuten fielen zunächst von 54 % auf 24 %. Von hier ab stiegen sie allmählich wieder an, bis sie bei 68 % ein Maximum erreichten. Ungefähr auf dieser Höhe, zwischen 60 und 70 %, hielten sie sich nun ungefähr $4^1/_2$ Stunden, um schließlich auf den Wert Null abzufallen. Im Anfang der Elektrolyse wurde in der Lösung keine Abscheidung beobachtet, jedoch schon nach ca. einstündiger Versuchsdauer trat eine sich immer mehr verstärkende Trübung ein, noch ehe die glänzenden Nadeln des überschüssigen Manganperchlorates verschwunden waren.

Demnach scheint sich der Oxydationsvorgang folgendermaßen abzuspielen. Zu Beginn des Versuches war hinreichend $Mn^{\cdot\cdot}$-Salz in der Lösung vorhanden, so daß ausschließlich dieses zu $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Salz oxydiert wurde. Gleichzeitig bildete sich auf der Anode das Braunsteindiaphragma aus, welches das Sinken der Stromausbeute veranlaßte. Bald jedoch war die Konzentration der Mangano-Ionen so sehr vermindert, infolge der geringen Geschwindigkeit, mit der sie aus dem Überschuß an ungelöstem Manganoperchlorat nachgeliefert wurden, daß auch die $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen an der Oxydation

teilnehmen mußten. Während nun das Salz des dreiwertigen Mangans bei der angewandten Säure-Konzentration anscheinend eine nur geringfügige hydrolytische Spaltung erleidet, wie daraus hervorgeht, daß die Lösung erst eine intensiv weinrote, dann tiefbraune Farbe annahm, bis eine Abscheidung zu beobachten war, ist das Salz des vierwertigen Mangans offenbar ganz unbeständig. Auch aus dem Oxydationswert des Elektrolyten kann man schließen, daß im Vergleich zu $Mn(Cl\,O_4)_4$ nur wenig $Mn(Cl\,O_4)_3$ gespalten worden ist, denn eine Oxydation des einmal ausgeschiedenen Manganihydroxydes ist ziemlich ausgeschlossen. Aus diesen Gründen ist es wahrscheinlich, daß die Hydrolyse in dem Augenblick einsetzte, wo die Oxydation des dreiwertigen Mangans begann.

Während im Elektrolyten die Hydrolyse immer stärker wurde, war die Anode, welche im Anfang des Versuchs einen dünnen, hellbraunen Überzug zeigte, bereits bei der Unterbrechung der Oxydation nach $4^1/_2$stündiger Dauer vollkommen blank. Zweifellos ist das Verschwinden dieses Anodendiaphragmas die Ursache für das Ansteigen der Stromausbeuten. Die Tatsache, daß der Niederschlag im Laufe der Elektrolyse verschwand, bestätigt die auf S. 81 angegebene Erklärung für die Unabhängigkeit der Stromausbeute von der Stromdichte. Denn nur wenn man sich das Mangansuperoxyd-Diaphragma als lockeren, nicht festhaftenden Niederschlag vorstellt, welcher leicht durch das an der Anode entwickelte Gas mechanisch losgerissen wird, kann man sich sein Verhalten bei der Oxydation erklären.

Da die Konzentration der höherwertigen Mangan-Ionen von Beginn der Hydrolyse ab fortwährend abnimmt, so sollte man erwarten, daß das Oxydationspotential des Elektrolyten von diesem Zeitpunkt ab ebenfalls kleiner würde. Die Potentialwerte bewegten sich indessen im Gegensatz hierzu in dauernd ansteigender Richtung. Dieser scheinbare Widerspruch wurde dadurch sofort aufgeklärt, daß die Nebenelektrode ebenso wie die übrigen Teile des Anodenraumes mit Ausnahme der Anode selbst sich während der Elektrolyse mit einer dicken Schicht des durch die Hydrolyse entstandenen Produktes überzogen hatte. Die Nebenelektrode wurde nun gegen eine blanke Platinelektrode ausgetauscht und das Potential derselben gegenüber der oxydierten Lösung gemessen. Dieser Wert betrug nur —1,45 Volt, während die Potentialdifferenz der mit dem Niederschlag bedeckten Nebenelektrode gegen den Elektrolyten —1,74 Volt war. Hiermit war bewiesen, daß der Überzug auf der Nebenelektrode, welcher aus Mangansuperoxyd-

hydrat, vielleicht auch etwas Manganihydroxyd bestand, das Potential beeinflußt hatte. Statt des Oxydationspotentials der Lösung zeigten demnach die gemessenen Potentialwerte ein Mangansuperoxydpotential an. Mit zunehmender Konzentration an freier Säure, welche durch die Zerstörung des Manganiperchlorates bei dessen Weiteroxydation verursacht wurde, mußte auch das Mangansuperoxydpotential ansteigen.

Wie bei diesem Versuch, müssen auch die bei den Oxydationen auf S. 83 und S. 85 festgestellten Potentiale des Elektrolyten Mangansuperoxyd-Potentiale darstellen, da bei beiden Versuchen eine starke Hydrolyse stattfand. Dadurch ist ohne weiteres erklärt, daß in beiden Fällen so stark negative Potentiale auftraten, während bei niedrigerer Temperatur und höherer Überchlorsäure-Konzentration bei den Elektrolysen S. 78 und S. 82 positivere Potentialwerte gefunden wurden.

Analyse des Oxydationsproduktes.

Um die Identität des bei der Elektrolyse erhaltenen Niederschlages festzustellen, wurde er durch Absaugen von der Lösung getrennt, mit Wasser ausgewaschen, auf einen Tonteller gestrichen und bei 90° getrocknet. Die Analyse der Substanz ergab folgende Werte:

a) MnO_2-Gehalt: Eine abgewogene Menge der Substanz wurde mit krystallisierter Oxalsäure in überschüssiger Schwefelsäure reduziert und der Überschuß des Reduktionsmittels mit $\frac{n}{10}KMnO_4$ zurücktitriert.

	I.	II.
Angewandte Substanz:	0,4561 gr	0,2904 gr Substanz,
diese reduzierte	0,5334 gr	0,3405 gr $(CO_2H)_2.2H_2O$.

Hieraus berechnete sich die in der Substanz vorhandene

	I.	II.
Menge MnO_2 zu:	0,3683 gr MnO_2	0,2351 gr MnO_2
oder in Prozent:	80,75% MnO_2	80,96% MnO_2

b) Gesamt-Mangan-Bestimmung in der mit Wasserstoffperoxyd reduzierten Substanz nach der Volhard'schen Fällungsmethode:

	I.	II.
Angewandte Substanz	0,0908 gr	0,1258 gr Substanz
Verbrauchte Menge $\frac{n}{10}KMnO_4$:	29,15 cm³	40,3 cm³ $\frac{n}{10}KMnO_4$

Demnach waren in der Substanz enthalten:

Gesamt-Mangan auf MnO_2 berechnet: 0,07608 gr 0,10518 gr MnO_2

Oder in Prozenten: 83,79% 83,61% Gesamt-MnO_2

Diesem Resultat entsprechen annähernd die Zahlen für $MnO_2.H_2O$.

	Gefunden:		Berechnet:
MnO_2:	80,75%	80,96%	82,85%
Gesamt-Mn, auf MnO_2 berechnet:	83,79%	83,61%	82,85%

Während etwas weniger MnO_2 gefunden wurde, als $MnO_2.H_2O$ entspricht, ist der festgestellte Gesamt-Mangan-Gehalt um 0,94 % und 0,76 % zu hoch. Demnach scheint der Niederschlag noch etwas $Mn(OH)_3$ und vielleicht auch $MnO_2.2H_2O$ zu enthalten.

Wie aus diesen analytischen Feststellungen, sowie aus der Bestimmung des Oxydationswertes der Lösung mit dem darin suspendierten Niederschlag hervorgeht, war das Mangan nahezu vollkommen bis zur vierwertigen Stufe oxydiert. Die Lösung enthielt nur noch wenig Manganoperchlorat, dagegen keine $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen. Die Hydrolyse der Oxydationsprodukte war also eine vollständige. Es darf daher als ziemlich ausgeschlossen gelten, daß bei Verminderung der Temperatur und Erhöhung der Konzentration der Überchlorsäure die Hydrolyse der Oxydationsprodukte aufgehalten werden kann.

Legt man sich nun die Frage vor: Weshalb können bei der Oxydation des Mangans in der Überchlorsäure keine $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen erhalten werden, so ist vielleicht die Annahme berechtigt, daß die Existenz der Salze des vierwertigen Mangans an die Möglichkeit der Bildung saurer Salze gebunden ist. Dieser Fall ist natürlich bei den einbasischen Säuren ausgeschlossen. In zweibasischen Elektrolyten, bei der schwefelsauren Lösung, gelang es nicht, das Mangandisulfat isolieren, vermutlich weil es als saures Salz in der Lösung vorhanden ist, jedoch bei den Versuchen, es hieraus auszuscheiden, sich zersetzt. Es scheint also in festem Zustand unbeständig zu sein. Dagegen gelang es, das Manganisulfat zu isolieren und zwar als saures Salz, eine Tatsache, welche sehr für die Annahme spricht, daß auch das Disulfat in Form eines sauren Salzes in der Lösung vorhanden ist. Die Phosphorsäure nimmt dagegen insofern eine Ausnahmestellung ein, als der Übertritt des Mangani-Ions in ein komplexes Ion die Oxydation bei der dreiwertigen Stufe aufhält.

Im Übrigen scheint es sich bei dem Übergang des Mangans von der zweiwertigen in die drei- und vierwertige Stufe auch in der überchlorsauren Lösung um einen Prozeß unter Mitwirkung des anodischen Sauerstoffs zu handeln. Denn die Geschwindigkeit, mit der sich der Oxydationsvorgang abspielt, ist offenbar ziemlich gering, da die erzielten Stromausbeuten nur einen recht mäßigen Betrag erreichen.

Vorstehende Arbeit wurde im elektro-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. H. Hofer ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. W. Muthmann, sowie Herrn Professor Dr. H. Hofer auch an dieser Stelle für die gütige Unterstützung und vielfache Anregung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.